ÜBER DIE KUPPELUNG DER TOLUIDINE MIT DIAZOVERBINDUNGEN.

EIN BEITRAG
ZUR KENNTNISS DER DIAZOAMINOVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ROSTOCK
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VORGELEGT
VON

DR.-ING. DIPL.-ING. HANS MEHNER
AUS FREIBERG IN SACHSEN.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1902.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN

GEH. HOFR. PROF. DR. E. VON MEYER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0009

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I. Anilin und p-Toluidin 8

II. Anilin und m-Toluidin 9

A) m-Diazotoluol nnd Anilin 9

B) Diazobenzol und m-Toluidin 12

III. Anilin und o-Toluidin 26

A) Diazobenzol und o-Toluidin 26

B) o-Diazotoluol und Anilin 29

IV. p-Toluidin und p-Toluidin 30

V. p-Toluidin und m-Toluidin 30

A) m-Diazotoluol und p-Toluidin 30

B) p-Diazotoluol und m-Toluidin 33

VI. p-Toluidin und o-Toluidin 34

A) o-Diazotoluol und p-Toluidin 34

B) p-Diazotoluol und o-Toluidin 40

VII. m-Toluidin und m-Toluidin 48

VIII. m-Toluidin und o-Toluidin 50

A) m-Diazotoluol und o-Toluidin 50

B) o-Diazotoluol und m-Toluidin 53

IX. o-Toluidin und o-Toluidin 55

X. p-Toluidin und die Nitrodiazobenzole 55

1. p-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin 55

2. m-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin 60

3. o-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin 61

Seite

XI. m-Toluidin und die Nitrodiazobenzole 62
1. p-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin 62
2. m-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin 65
3. o-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin 67

XII. o-Toluidin und die Nitrodiazobenzole 68
1. p-Nitrodiazobenzol und o-Toluidine 68
2. m-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin 71
3. o-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin 73

Schluss: Zusammenstellung der Hauptergebnisse 75

Gelegentlich einer früheren Arbeit[1]) hatte ich die Beobachtung gemacht, dass m-Toluidin beim Kuppeln mit Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester in wässrig-essigsaurer Lösung neben der Diazoaminoverbindung in erheblichem Masse das isomere Aminoazoprodukt bildet.

In Uebereinstimmung mit diesem eigenthümlichen, von dem seiner Isomeren wesentlich abweichenden Verhalten des m-Toluidins befindet sich eine schon von P. Griess[2]) gemachte Beobachtung. Gelegentlich des Studiums der Wanderung der Diazogruppe von der Diazobenzolsulfosäure an einfache Amine stellte er die merkwürdige Thatsache fest, dass, während in der sauren Lösung bei Verwendung von p-Toluidin lediglich, bei der von Anilin oder o-Toluidin ganz vorwiegend Wanderung der Diazogruppe eintritt, beim m-Toluidin dieselbe stark herabgemindert wird und dafür die Bildung des Chlorhydrats der Aminoazoverbindung stark prävalirt.

Da es mir von allgemeinem Interesse erschien, zu untersuchen, inwieweit in dieser Tendenz des m-Toluidins zur Bildung der Aminoazoverbindung eine allgemeine Eigenschaft dieses Amins vorliegt, habe ich die Einwirkuug desselben auf verschiedene einfache Diazoverbindungen studirt. Aber auch die beiden anderen Toluidine sind einer eingehenden Untersuchung in diesem Sinne gewürdigt worden zwecks Erkennung der hier obwaltenden Gesetzmässigkeiten.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **63**, 278 u. 307.

[2]) Ber. **15**, 2185.

Diazoamino- und Aminoazoderivate des o- und p-Toluidins sind bereits mehrfach beschrieben und eingehend untersucht worden. Das m-Toluidin hingegen hat sich bisher überhaupt nur geringer Würdigung zu erfreuen gehabt. Ueber Diazoaminoverbindungen desselben enthält die Litteratur keine Angaben; auch über Aminoazoderivate ist verhältnissmässig wenig verzeichnet. Das aus m-Toluidin erhältliche Aminoazotoluol ist bereits von Nietzki[1]) beschrieben worden. Auch in der Azofarbstofftechnik hat das m-Toluidin gelegentlich Verwendung gefunden. So bringen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. seit dem Jahre 1896 unter dem Namen „Janusfarben" secundäre Disazofarbstoffe[2]) in den Handel, die zum Theil unter Verwendung von m-Toluidin als mittelständiger Componente hergestellt werden.

In der folgenden Arbeit sind die Ergebnisse der Untersuchungen niedergelegt über die Einwirkung des Diazobenzols sowie der drei Diazotoluole auf die Toluidine, schliesslich ist die Kuppelung der Toluidine mit den drei Nitrodiazobenzolen studirt worden.

Die Bedingungen, unter denen die Kuppelungen vollzogen wurden, sind vielfach variirt worden, und es hat sich gezeigt, dass der Charakter der erhaltenen Verbindungen sehr wesentlich von jenen abhängt.

I. Anilin und p-Toluidin.

Das Diazoaminobenzol hat sich einer so vielfachen und eingehenden Untersuchung zu erfreuen gehabt, dass bei einer neuen Bearbeitung dieses Gebietes nur wenig Neues zu Tage gefördert werden dürfte. Aber auch die Kuppelung des p-Diazotoluols mit Anilin wie die des Diazobenzols mit p-Toluidin ist so vielfach und genau erforscht worden[3]) dass ich mir von einer nochmaligen Durcharbeitung dieser Materie wenig Er-

[1]) Ber. **10**, 1155.

[2]) D.R.P. 93499; E. P. 1897, Nr. 5119; Fr. P. 264579.

[3]) Griess, Ann. Chem. **137**, 60 u. Ber. 7, 1619; Nölting u. Binder, Ber. **20**, 3005; Bamberger, Ber. **28**, 246; Hantzsch u. Mollwo Perkin, Ber. **30**, 1409.

folg versprach. Ich habe mich daher mit der Feststellung der mir für die späteren Schlussfolgerungen wichtigsten Thatsache begnügt, dass sich in beiden Fällen, wie bereits bekannt ist, lediglich Diazoaminoverbindung bildet, eine isomere Aminoazoverbindung niemals erhalten wird. Dass die in beiden Fällen erhaltenen Produkte identisch sind, ist mehrfach constatirt worden. Man hat es also hier mit einem vollständigen Analogon der Bildung des Diazoaminobenzols zu thun.

Das Benzol-azo-p-toluidin,

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(5)CH_3\\(2)NH_2\end{matrix},$$

ist unbekannt. Bei der Einwirkung von p-Toluidin im Verein mit seinem Chlorhydrat auf Diazoaminobenzol entsteht es nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, vielmehr bildet sich primär p-Diazoaminotoluol[1]), secundär Aminoazotoluol.[2])

II. Anilin und m-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und Anilin.

Verfährt man zur Darstellung der Diazoaminoverbindung in der üblichen, zuerst von B. Fischer[3]) vorgeschlagenen Weise, indem man m-Toluidin in kalter salzsaurer Lösung mittelst Natriumnitrits diazotirt, dann die berechnete Menge einer Lösung von salzsaurem Anilin hinzufügt, so erhält man nach Zusatz überschüssigen Natriumacetats eine gelbe Emulsion, aus der sich alsbald hellgelbe Flocken absetzen. Das anfänglich etwas schmierige Rohprodukt wird nach mehrstündigem Stehen fest und sandig. Die Ausbeute ist höher und die Reinheit des Produktes noch grösser, wenn statt des Natriumacetats Natriumbicarbonat verwendet wird. Das Rohprodukt ist dann fester und heller gefärbt. Beim Umkrystallisiren des trocknen Produktes — in feuchtem Zustande erleidet es beim Erhitzen leicht tiefer gehende Zersetzung — aus siedendem Ligroïn erhält man derbe Nadeln von ganz hellgelber Farbe, die rein bei 86° schmelzen. In reinem Zustande sind sie ziemlich

---

[1]) Goldschmidt u. Bardach, Ber. **25**, 1349 u. 1352.

[2]) Zincke u. Jänke, Ber. **21**, 548.

[3]) Ber. **17**, 641.

beständig, sind sie nur wenig verunreinigt, so verwandeln sie sich bei mehrwöchigem Stehen in eine braune, schmierige Masse, deren Schmelzpunkt erheblich tiefer liegt.

Der erhaltene Stoff ist die zu erwartende Diazoaminoverbindung

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H.C_6H_5,$$

Benzoldiazoamino-m-toluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1969 Grm. Subst. gaben 0,5332 Grm. CO_2 u. 0,1168 Grm. H_2O.

II. 0,1881 Grm. Subst. gaben 32,2 Cm.³ N bei 15° und 758 Mm. B.

III. 0,1937 Grm. Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure[1]) 22,0 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9	13,3 %
Gefunden:				
I.	73,9	6,6	—	—
II.	—	—	20,1	—
III.	—	—	—	13,4 %.

Andere Produkte treten bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit Anilin nicht auf.

H. Goldschmidt[2]) hat im Verein mit seinen Schülern bekanntlich versucht, die vielumstrittene Frage der Constitution der Diazoamioverbindungen in einem einheitlichen Sinne zu lösen, indem er durch Addition von Phenylisocyanat sogenannte Diazoharnstoffe herstellte, welche beim Kochen mit Säuren, manchmal schon beim Erwärmen mit Benzol sich eindeutig spalten und darum nach seiner Meinung einen Rückschluss auf die Constitution der Diazoaminoverbindung zulassen. Ich habe nun beim vorstehend beschriebenen Benzoldiazoamino-m-toluol sowie bei einigen anderen ähnlich einfach zusammengesetzten Diazoaminoverbindungen die Bildung und Spaltung der Phenylisocyanatadditionsprodukte untersucht, um zu sehen, ob bei derartig ähnlichen Radicalen an der Diazoaminogruppe die Addition des Carbanils und demgemäss die Spaltung des

[1]) Diese sowie alle folgenden „Diazostickstoff"-Bestimmungen sind in dem früher von mir beschriebenen Apparat (Journ. f. pr. Chem. [2] 63, 304) ausgeführt worden.

[2]) Ber. 21, 1019 u. 21, 2557.

Diazoharnstoffs auch nur in eindeutigem Sinne stattfinde. Thatsächlich ist dies der Fall.

Beim vorliegenden Benzoldiazoamino-m-toluol verfährt man zur Darstellung des Diazoharnstoffs derart, dass man die sorgfältigst gereinigte Diazoaminoverbindung in absolutem Aether auflöst und Carbanil in etwas weniger als der berechneten Menge zufügt. Das Gemisch lässt man stehen oder erwärmt wohl auch schwach; sehr bald scheiden sich feine Nädelchen in kugelförmigen Aggregaten aus, und nach einiger Zeit ist die ganze Lösung zu einem dicken Brei geworden. Man filtrirt dann ab und wäscht mit nicht zuviel Aether sorgfältig nach. Ein geringer Ueberschuss an Diazoaminoverbindung empfiehlt sich deshalb, weil er leicht zu entfernen ist, während etwa überschüssiges Phenylisocyanat in Folge seines leichten Ueberganges in Diphenylharnstoff leicht den Einblick in die wahren Verhältnisse trübt.

Der so erhaltene Diazoharnstoff bildet feine weisse Nädelchen, die bei 116° unter Verpuffung und Bildung schwarzbrauner Zersetzungsprodukte schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, wenig in Aether.

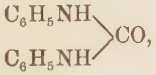
Stickstoffbestimmung:

0,1454 Grm. Substanz gaben 22,0 Cm.³ N bei 22° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N	17,0	17,1 %.

Zur Zersetzung dieses Diazoharnstoffs ist von den von Goldschmidt vorgeschlagenen Methoden die des Kochens mit Benzol nicht anwendbar, da der Stoff hiergegen beständig ist. Die Zersetzung gelingt jedoch sehr wohl, wenn man nach Goldschmidt Wasserdampf in 10 proc. Schwefelsäure einleitet, in der sich der Diazoharnstoff suspendirt befindet. Noch einfacher gestaltet sich aber die Zersetzung, wenn man den Diazoharnstoff in alkoholischer oder noch besser verdünnt alkoholischer Lösung kocht, da hierbei die den Einblick so leicht trübende „Cyanatspaltung“ des Diazoharnstoffs vollständig vermieden wird. Im ersteren Falle, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, gehen nicht unbeträchtliche Mengen Phenylisocyanat über, die sich bald zu Diphenylharnstoff umsetzen. Im Rückstand befindet sich eine dunkelgefärbte Masse,

die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure einerseits und von Thierkohle andererseits rein erhältlich ist und dann Carbanilid,



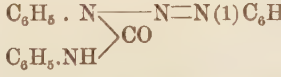
vom Schmelzp. 235° repräsentirt. Zu dem gleichen Ende gelangt man bei der alkoholischen Zersetzung, das Spaltungsprodukt ist nur leichter rein zu erhalten.

Stickstoffbestimmung.

0,1943 Grm. Subst. gaben 23,1 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

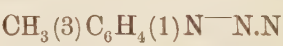
	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	13,2	13,4 %.

Nach diesem Ergebnisse ist der ursprüngliche Diazoharnstoff als



m-Toluol-azo-diphenylharnstoff,

anzusehen, und der Diazoaminoverbindung müsste man nach der Goldschmidt'schen Auffassung folgende Constitutionsformel zuschreiben:



wenn man nicht nach R. von Walther[1]) einer symmetrischen Formulirung der Diazoaminoverbindungen den Vorzug geben will.

B) Diazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man Anilin in der üblichen Weise in kalter salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrit, setzt dann die Lösung der berechneten Menge salzsauren m-Toluidins und schliesslich einen Ueberschuss von Natriumacetat zu, so erhält man, wenn in nur mässig verdünnter Lösung gearbeitet wird, zunächst eine rothgelb gefärbte Lösung, die bald in eine orangefarbene Emulsion übergeht, um schliesslich eine schmierige, rothe bis violettrothe Masse mit gelblichen Stellen abzusetzen. Dieselbe ist nach mehrstündigem Stehen fest geworden und kann dann

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **51**, 528, 581; **55**, 548.

abfiltrirt werden. Beim Auskochen mit Ligroïn geht das Product nur theilweise in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich hieraus gelbrothe Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn unzersetzt bei 76° schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff, sie sind also keine Diazoaminoverbindung. Nach den Analysenresultaten sind sie aber der zu erwartenden Diazoaminoverbindung isomer, repräsentiren also die entsprechende Aminoazoverbindung.

Analysenergebnisse:

I. 0,1870 Grm. Subst. gaben 0,5085 Grm. CO_2 u. 0,1130 Grm. H_2O

II. 0,2123 Grm. Subst. gaben 36,1 Cm.³ N bei 14,5° u. 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9 %
Gefunden:			
I.	74,2	6,8	—
II.	—	—	20,0 %.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man diesem Stoffe die Constitution

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2-Methyl-4-amino-azobenzol,
Benzol-azo-m-toluidin,

zuschreibt.

In der Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch ein andrer Stoff, der in Ligroïn leichter löslich und darum nur recht schwierig rein zu erhalten ist. Er krystallisirt aus Ligroïn in gelben Krystallen, die schliesslich bei 86° schmelzen und mit dem aus m-Diazotoluol und Anilin erhaltenen Produkte identisch sind. Auch bei der Addition von Phenylisocyanat werden identische Produkte erhalten. Die Identität zweier auf derart reciprokem Wege erhaltenen Diazoaminoverbindungen ist schon frühzeitig beobachtet worden.[1])

Der in Ligroïn unlösliche Theil des Rohproductes erweist sich bei näherer Untersuchung als das Chlorhydrat einer Aminoazobase, die sich aus demselben leicht erhalten lässt und aus Ligroïn in Form orangefarbener Nadeln vom Schmelz-

[1]) P. Griess, Ber. 7, 1619.

punkt 76° krystallisirt. Sie ist identisch mit dem vorstehend beschriebenen Benzol-azo-m-toluidin.

Bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin hat sich also unter den erwähnten Versuchsbedingungen wesentlich die Aminoazoverbindung gebildet. Dass sich in concentrirterer Lösung trotz des überschüssigen Natriumacetats ein Theil derselben in Form seines Chlorhydrats ausscheidet, ist immerhin merkwürdig; Aehnliches ist aber schon früher von mir beobachtet worden.[1]) Arbeitet man in stark verdünnter Lösung, so erhält man nur die freie Aminoazobase neben etwas Diazoaminoverbindung.

Man könnte glauben, dass die Bildung der Aminoazoverbindung statt des zu erwartenden Diazoaminoproduktes davon herrühre, dass primär das Chlorhydrat des Aminoazoderivates entstehe aus der Diazoverbindung und dem salzsauren Salz der Base, und dass diese Kuppelung sich so rasch vollziehe, dass das Natriumacetat nur fertig gebildetes Chlorhydrat vorfindet. Darnach müsste man lediglich oder wenigstens vorwiegend die Bildung der Diazoaminoverbindung erwarten, wenn man die Lösung des Diazoniumsalzes zu der mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung der berechneten Menge des salzsauren Amins giebt oder noch besser, wenn man beide Lösungen vorher mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt. Der Versuch hat das Gegentheil gezeigt. Stets bildet sich vorwiegend die Aminoazoverbindung.

Auch wenn andere Mittel zur Paralysirung der Mineralsäure verwendet werden, ist der Effect im Wesentlichen der gleiche. Von den angewendeten Mitteln hat sich in Folge seiner fast neutralen Reaction und geringen Löslichkeit in Wasser das Natriumbicarbonat besonders bewährt. Die Bildung des Chlorhydrats der Aminoazobase wird dann ganz verhindert. Das Rohprodukt zeichnet sich durch helle Farbe und gute Krystallisationsfähigkeit aus, die durch seine hohe Reinheit bedingt ist. Schmieren treten gar nicht auf, wie sonst nicht selten. Das Verhältniss von Aminoazoprodukt zu Diazoaminoverbindung wird durch Anwendung von Natriumbicarbonat statt Acetat nicht wesentlich geändert. Ein einmal aus möglichst

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **63**, 294.

wenig Ligroïn umkrystallisirtes Produkt gab bei einer Bestimmung des Diazostickstoffes folgendes Resultat:

0,2217 Grm. Substanz entwickelten beim Kochen mit Salzsäure 7,2 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3	—
Gefunden:	3,8	29 %.

Wird statt des Natriumbicarbonats Natriumcarbonatlösung verwendet, so ist der Effect der nämliche, solange kein zu grosser Ueberschuss hiervon angewendet wird. Es ist leicht ersichtlich, dass dann eben die Wirkung desselben auf die des Natriumbicarbonats hinausläuft. Ein grösserer Ueberschuss an Natriumcarbonat aber führt leicht zu einer starken Verschmierung des Rohproduktes.

Die Verwendung freien Alkalis ist durchaus nicht zu empfehlen, da das Rohprodukt dann nur in geringerer Reinheit und Ausbeute entsteht. Dass die Verwendung von Soda bezw. Aetznatron bei Kuppelungen häufig nicht günstig zu wirken pflegt, ist bereits von Wallach[1]) beobachtet worden.

Ein Unterschied in dem Charakter der erhaltenen Reactionsprodukte lässt sich auch nicht constatiren, wenn in andrer als salzsaurer Lösung diazotirt wird. Benutzt man Salpetersäure und stumpft schliesslich mit Natriumacetat ab, so bildet sich zunächst eine eigelbe Emulsion, aus der sich allmählich eine violettrothe Masse absetzt. Beim Auskochen mit Ligroïn geht nur wenig in Lösung unter Zurücklassung von violettrothen Nadeln. Aus der Lösung erhält man einen in kurzen gelben Nädelchen krystallisirenden Stoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn bei 82°—86° unzersetzt schmilzt und die ziemlich reine Diazoaminoverbindung $C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(3)CH_3$ repräsentirt. Eine Bestimmung des Diazostickstoffes gab folgendes Resultat:

0,1508 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 17,0 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3 %
Gefunden:	13,2 „.

[1]) Ber. 15, 28.

Die violettrothen Nadeln sind das salpetersaure Salz der Aminoazoverbindung,

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2.HNO_3\end{matrix}.$$

Hieraus erhält man leicht durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak und Fällen mit Wasser die Base, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 76° schmilzt.

Benutzt man zur Abstumpfung der Mineralsäure Natriumbicarbonat, so ändern sich die Verhältnisse wenig, nur tritt statt des Nitrats lediglich die freie Aminoazoverbindung auf neben der Diazoaminoverbindung. Ein derart bereitetes, einmal aus möglichst wenig Ligroïn umkrystallisirtes Produkt gab beim Verkochen mit Salzsäure folgendes Resultat:

0,1233 Grm. Substanz gaben 4,0 Cm.³ N bei 14° und 746 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3	—
Gefunden:	3,8	28 %.

Auch die Verwendung von Schwefelsäure bedingt keine wesentliche Aenderung des Ergebnisses.

Ueberraschender Weise zeigen die Verhältnisse ein ganz anderes Gesicht, wenn die Versuchsbedingungen etwas geändert werden und die Kuppelung durch Eintragen des festen Diazosalzes in die gekühlte Pyridinlösung des Amins ermöglicht wird. Es ist hierbei gleichgültig, ob man das Nitrat, Chlorid oder Sulfat des Diazobenzols zur Anwendung bringt. Man verfährt derart, dass man die Lösung des m-Toluidins in Pyridin durch Kältemischung gut kühlt und das trockene Diazoniumsalz in berechneter Quantität allmählich zugiebt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich auf Zusatz des Diazoniumsalzes sofort gelbroth, gleichzeitig erhöht sich die Temperatur. Bei den angestellten Versuchen wurde nun das Eintragen des Diazoniumsalzes so regulirt, dass dieselbe stets unter 0° blieb. Das Diazoniumsalz löst sich nur theilweise in der Pyridinlösung auf. Man lässt noch einige Zeit in der Kältemischung stehen unter öfterem Umrühren. Darauf setzt man eine reichliche Quantität Eis zu. Der Rest des Diazoniumsalzes löst sich hierbei auf und kuppelt mit dem noch vor-

handenen Amin. Es bildet sich zunächst eine gelbe Emulsion, aus der sich bald ein gelbrothes Oel absetzt, das nach längerem Stehen erstarrt. Das Produkt ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn rein und zeigt dann alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des

Benzoldiazoamino-m-toluols,

$C_6H_5.N_3H(1)CH_4(3)CH_3$.

Ein unter Verwendung von Diazobenzolnitrat dargestelltes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0,1928 Grm. Subst. gaben 34,2 Cm.³ N bei 15,5° u. 734 Mm. B.
II. 0,1712 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 19,7 Cm.³ N bei 14,5° und 744 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	19,9	13,3 %
Gefunden:		
I.	20,1	—
II.	—	13,3 %.

Dieses von den oben mitgetheilten Erfahrungen so wesentlich abweichende Resultat liess mich zunächst der Vermuthung Raum geben, die erhaltene Verbindung könne eventuell Diazoaminobenzol sein, das sich unter Wanderung der Diazogruppe aus dem Diazobenzolnitrat gebildet habe. Dagegen spricht aber das mitgetheilte Analysenergebniss; der erhaltene Stoff ist thatsächlich Benzoldiazoamino-m-toluol. — Wie oben gezeigt worden ist, entsteht bei der Kuppelung von m-Diazotoluol und Anilin lediglich die Diazoaminoverbindung. Es lag darum die Vermuthung nicht allzu fern, dass die Bildung des Benzoldiazoamino-m-toluols aus Diazobenzol und m-Toluidin erst nach einer Wanderung der Diazogruppe[1]) vom Phenyl- zum Tolylrest eingetreten und so die — nach den oben mitgetheilten Erfahrungen anzunehmende — Tendenz des m-Toluidins umgangen sei, bei der Kuppelung Aminoazoverbindung zu bilden. Für die Richtigkeit dieser Annahme ergiebt sich alsbald ein Prüfstein in der Kuppelung trocknen m-Diazotoluolnitrats mit m-Toluidin in Pyridinlösung, weil hierbei eine Wanderung der Diazogruppe an einen anderen

[1]) Ueber Wanderungen der Diazogruppe vergl.: Schraube und Fritsch, Ber. 29, 287; Hantzsch u. Perkin, Ber. 30, 1412.

Rest ausgeschlossen ist. Da sich hierbei, wie später gezeigt werden wird, aber m-Diazoaminotoluol bildet, ist bei den Kuppelungen in Pyridin die Bildung von Diazoaminoverbindung in Fällen, in denen sich sonst Aminoazoverbindungen zu bilden pflegen, der Einwirkung des Pyridins zuzuschreiben. Ein Hinweis auf die Art dieses Einflusses wird sich bald ergeben.

Auffallend ist es, dass man nicht lediglich die Diazoaminoverbindung erhält, wenn man das Anilin in üblicher Weise in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und die erhaltene Diazolösung zur Lösung der berechneten Menge m-Toluidin in Pyridin giebt, selbst dann nicht, wenn man das feste Diazoniumsalz vorher in Wasser löst und dann zu der Pyridinlösung setzt. In beiden Fällen erhält man neben der Diazoaminoverbindung reichliche Quantitäten des Aminoazoproduktes. Ein auf ersterem Wege erzeugtes Produkt erlangte erst nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn den immerhin noch unscharfen Schmelzpunkt 83°—86°, war aber dann nach seinem Gehalt an Diazostickstoff reine Diazoaminoverbindung.

0,1406 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 16,3 Cm.³ N bei 15° und 747 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3 %
Gefunden:	13,4 „.

Das verschiedene Verhalten des festen und des gelösten Diazoniumsalzes gegenüber einer Pyridinlösung muss um so merkwürdiger erscheinen, als das Diazoniumsalz sich zuerst nicht vollständig in der Pyridinlösung auflöst, sondern erst auf Zusatz von Eis.

Um einen genaueren Einblick in die bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin obwaltenden Verhältnisse zu erlangen, habe ich die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Produkte auf ihren Gehalt an Diazoaminoverbindung untersucht. Da es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, in den Kuppelungsprodukten neben der Diazoamino- und der Aminoazoverbindung noch die Gegenwart andrer Kuppelungsprodukte nachzuweisen, so ist es als erwiesen zu betrachten, dass ein peinlichst hergestelltes Rohprodukt nur aus einem Gemisch jener beiden Isomeren besteht. Aus

dem Gehalt an Diazostickstoff muss sich also auch direct der an Diazoaminoverbindung berechnen lassen.

Es wurden folgende zwei Versuchsreihen ausgeführt:

I. Das Anilin wurde in salzsaurer Lösung diazotirt. 1,85 g frisch destillirtes Anilin (1 Mol.) wurden in 19 cm^3 10procent. Salzsäure (ca. $2^1/_2$ Mol.) gelöst; die Lösung wurde mit eiskaltem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und dann noch durch Einwerfen einiger Eisstücke gekühlt, die durch Gefrierenlassen von destillirtem Wasser erhalten worden waren. Hierzu wurde allmählich die kalt gehaltene, filtrirte Lösung von 1,5 g Natriumnitrit (1 Mol.) gesetzt. Mit je einer so erhaltenen Diazolösung wurden die Kuppelungen mit m-Toluidin unter folgenden verschiedenen Umständen vorgenommen:

1. Zu der Diazolösung wurde die Lösung von 2,15 Grm. m-Toluidin (1 Mol.) in 8 $Cm.^3$ 10 procent. Salzsäure (ca. 1 Mol.) gegeben und das Ganze sofort mit 10,9 Grm. krystallisirtem Natriumacetat (4 Mol.) unter Umrühren versetzt. Das Rohprodukt wurde nach 7 Stunden aus der constant kalt gehaltenen Lösung abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen, es zeigte braungelbe Farbe, das Filtrat war goldgelb. Die Nachfällung war minimal.

Ausbeute: 4,05 Grm., entsprechend 96 % der Theorie.

0,2392 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Produktes gaben beim Kochen mit Salzsäure 11,5 $Cm.^3$ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	5,6 %
Diazoaminoverbindung .	42 „.

2. Es wurde wie bei 1. verfahren, nur wurde vor Vereinigung der beiden Lösungen das Natriumacetat zugegeben und zwar zur Diazolösung 6,8 Grm. ($2^1/_2$ Mol.) und zur salzsauren Lösung des m-Toluidins 4,1 Grm. ($1^1/_2$ Mol.). Das Rohprodukt war orangegelb, es wurde nach 7 Stunden aus der kalten Lösung abfiltrirt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Filtrat war goldgelb, die Nachfällung minimal.

Ausbeute: 3,85 Grm., entsprechend 92 % der Theorie.

0,2595 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 12,0 $Cm.^3$ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	5,4 %
Diazoaminoverbindung .	40 „.

3. Es wurde wie bei 1. verfahren, nur statt des Natriumacetats die entsprechende Menge Natriumbicarbonat (6,7 Grm., d i. 4 Mol.) verwendet. Das nach 7 Stunden abfiltrirte Rohprodukt war bräunlichgelb, das Filtrat ganz hellgelb, die Nachfällung äusserst gering.

Ausbeute: 4,10 Grm., entsprechend 98% der Theorie.

0,2498 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,3 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	6,2 %
Diazoaminoverbindung .	47 „.

4. Das hier angewandte Verfahren schliesst sich insofern an das unter 2. an, als die Paralysirung der Mineralsäure in beiden Fällen vor der Kuppelung vorgenommen wurde. Hier wurde aber Natriumbicarbonat verwendet. Zur Diazolösung wurden 4,2 Grm. ($2^1/_2$ Mol.), zur salzsauren Lösung des m-Toluidins 2,5 Grm. ($1^1/_2$ Mol.) $NaHCO_3$ gegeben. Das nach 7 Stunden abfiltrirte Rohprodukt war hellgelb, das Filtrat goldgelb, die Nachfällung minimal.

Ausbeute: 4,15 Grm., entsprechend 99% der Theorie.

0,2532 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,8 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	6,3 %
Diazoaminoverbindung .	48 „.

5. Das Verfahren war das gleiche wie bei 1., nur wurde statt des Natriumacetats eine Lösung von überschüssigem, krystallisirtem Natriumcarbonat (22,8 Grm., d. i. 4 Mol.) zugegeben. Nach 8 Stunden war eine schmierige Masse ausgeschieden, die abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Die schmierige Beschaffenheit des Rohproduktes bedingt unvermeidliche Verluste beim Sammeln desselben, so dass sich die Ausbeute nicht genau angeben lässt, jedenfalls war sie mässig. Das Rohprodukt wurde beim Trocknen ziemlich fest, es zeigte violettbraune, das Filtrat goldgelbe Farbe, eine Nachfällung fand nicht statt.

0,2549 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,9 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Diazostickstoff	7,2 %
Diazoaminoverbindung .	54 „.

6. Das Verfahren schliesst sich eng an das unter 5. an, nur wurde die Natriumcarbonatlösung nicht nachträglich zugesetzt, sondern 14,3 Grm. ($2^1/_2$ Mol.) wurden zur Diazolösung, 8,5 Grm. ($1^1/_2$ Mol.) zur salzsauren Lösung des m-Toluidins gegeben. Das Produkt wurde nach 8 Stunden abfiltrirt, obgleich es noch recht schmierige Beschaffenheit zeigte. Es war von violettbrauner, das Filtrat von goldgelber Farbe; Nachfällung fand nicht statt. Die Ermittelung der Ausbeute unterblieb aus demselben Grunde wie bei 5.

0,2858 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben beim Kochen mit Salzsäure 16,6 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Diazostickstoff	6,7 %
Diazoaminoverbindung .	51 „.

II. Das Diazobenzolsalz wurde zunächst isolirt; der leichten Darstellungsweise wegen wurde Diazobenzolnitrat gewählt.

1. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat (1 Mol.) wurden in die gekühlte Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin (1 Mol.) in 20 Cm.³ Pyridin allmählich eingetragen. Nach einigem Stehen in der Kältemischung wurde mit reinem Eiswasser und Eis gefällt. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde abfiltrirt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt enthielt neben bräunlichgelben, sandigen Massen wenig goldgelbe Nädelchen. Das Filtrat war hellgelb; Nachfällung fand nicht statt.

Ausbeute: 1,90 Grm., entsprechend 90 % der Theorie.

0,2508 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 26,2 Cm.³ N bei 15° und 743 Mm. B.

Diazostickstoff	12,0 %
Diazoaminoverbindung .	90 „.

2. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in reinstem Eiswasser gelöst und die Lösung dann zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das nach $6^1/_2$ Stunden abfiltrirte Rohprodukt war dem bei 1. erhaltenen äusserlich sehr ähnlich, das Filtrat war hellgelb; Nachfällung war nicht zu beobachten.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

I. 0,2574 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 18,6 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

II. 0,2657 Grm. gaben 19,6 Cm.³ bei 13,5° und 745 Mm. B.

	I.	II.
Diazostickstoff	8,4 %	8,6 %
Diazoaminoverbindung	63 „	64 „.

3. Die mit 4 Cm.³ 10 procent. Salzsäure (ca. 1 Mol.) versetzte Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurde zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gegeben. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde filtrirt. Das Rohprodukt war bräunlichgelb, das Filtrat goldgelb; Nachfällung trat nicht ein.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

0,2585 Grm. Substanz gaben 17,1 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Diazostickstoff . . . . 7,9 %
Diazoaminoverbindung . 58 „.

4. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in Eiswasser gelöst; nach Zugabe von 1,2 Grm. Eisessig (ca. 2 Mol.) wurde die Lösung zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Kuppelungsprodukt wurde nach $6^1/_2$ Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Es war bräunlichgelb und enthielt einige hellgelbe feine Nadeln; das Filtrat war goldgelb, Nachfällung zeigte sich nicht.

Ausbeute: 1,85 Grm., entsprechend 88 % der Theorie.

0,2542 Grm. Substanz gaben 18,3 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Diazostickstoff . . . . 8,4 %
Diazoaminoverbindung . 63 „.

5. Die Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurde mit 1,7 Grm. Natriumbicarbonat (2 Mol.) versetzt und zur Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gegeben. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde filtrirt; das Rohprodukt war gelb, ebenso das Filtrat; Nachfällung erfolgte nicht.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

0,2707 Grm. Substanz gaben 21,7 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Diazostickstoff . . . . 9,4 %
Diazoaminoverbindung . 70 „.

6. Zur Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurden 1,75 Grm. Chlornatrium, in wenig Wasser gelöst, gegeben (ca. 3 Mol.); diese Lösung wurde zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Rohprodukt wurde nach $6^1/_2$ Stunden filtrirt und ausgewaschen,

es zeigte gelbe Farbe und war mit goldgelben Nädelchen durchsetzt. Das Filtrat war goldgelb, Nachfällung fand nicht statt.

Ausbeute: 1,85 Grm., entsprechend 88% der Theorie.

0,2485 Grm. Substanz gaben 17,5 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Diazostickstoff	8,2 %
Diazoaminoverbindung .	62 „ .

7. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in Eiswasser gelöst; die Lösung wurde nach Zugabe von 5,7 Grm. krystallisirter Soda (2 Mol.), in wenig Wasser gelöst, zur gekühlten Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Kuppelungsprodukt war ölig und wurde auch nach längerem Stehen nicht fest. Von einer weiteren Untersuchung desselben ist deshalb abgesehen worden.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der in den beiden vorstehend beschriebenen Versuchsreihen gewonnenen Resultate.

I.

	1	2	3	4	5	6
	$NaC_2H_3O_2$		$NaHCO_3$		Na_2CO_3	
Ausbeute %	96	92	98	99	—	—
Diazostickstoff %	5,6	5,4	6,2	6,3	7,2	6,7
Diazoamino-verbindung %	42	40	47	48	54	51

II.

	1	2	3	4	5	6
	Diazoniumsalz fest	Diazoniumsalz in Wasser gelöst				
	—	—	HCl	$C_2H_4O_2$	$NaHCO_3$	NaCl
Ausbeute %	90	86	86	88	86	88
Diazostickstoff %	12,9	8,6	7,9	8,4	9,4	8,2
Diazoamino-verbindung %	90	64	58	63	70	62

Wenn auch bei den Analysen nur sorgfältigst hergestellte Durchschnittsproben zur Verwendung kamen, so muss doch zugegeben werden, dass den gewonnenen Resultaten nicht absolute Genauigkeit zugeschrieben werden kann. Immerhin aber

glaube ich, auf dem beschrittenen Wege gute Vergleichswerthe erhalten zu haben, und halte es daher auch für berechtigt, aus ihnen weitergehende Schlüsse zu ziehen.

I. Aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe geht zunächst unzweifelhaft hervor, dass es für die Ausbeute an Diazoaminoverbindung gleichgültig ist, ob man die Abstumpfungsmittel vor oder nach der Vereinigung der Diazolösung mit der des Amins zugiebt. Aus dem Vergleich der beim Arbeiten mit Natriumacetat, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat erhaltenen Werthe aber ergiebt sich, dass für die Materialausbeute die Verwendung von Natriumbicarbonat am vortheilhaftesten ist. Das unter Verwendung von Soda erhaltene Produkt enthält zwar procentual etwas mehr Diazoaminoverbindung, aber die Materialausbeute ist bedeutend niedriger und die Reinheit des Rohproduktes lässt sehr zu wünschen übrig, dasselbe ist nicht unbeträchtlich verschmiert.

Beim Diazotiren und Kuppeln in wässriger Lösung entstehen ungefähr zu gleichen Theilen Diazoamino- und Aminoazoverbindung. Die Menge der letzteren wächst mit der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung, sie ist darum am grössten bei Verwendung von Natriumacetat, am geringsten bei der von Natriumbicarbonat.

Nach allem empfiehlt sich beim Arbeiten in wässriger Lösung das Natriumbicarbonat als Abstumpfungsmittel. Dass in einigen Fällen langsamer Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Amin doch das Natriumacetat vorzuziehen ist, wird später gezeigt werden.

II. Bei Verwendung von Pyridin ist die Materialausbeute durchgängig etwas geringer wegen der immerhin nicht unbeträchtlichen Lösungsfähigkeit der Reactionsflüssigkeit in Folge ihres Gehaltes an Pyridin; der Gehalt des Rohproduktes an Diazoaminoverbindung stellt sich aber durchgängig höher als beim Arbeiten ohne Pyridin.

Besonders auffällig ist der Einfluss des Wassers. Bei der Kuppelung des festen Diazosalzes erhält man fast ausschliesslich Diazoaminoverbindung, während lediglich durch Auflösen des ersteren in Wasser der Gehalt des Reactionsproduktes an letzterer auf $^2/_3$ sinkt. Des Weiteren hat der Zusatz eines Neutralsalzes (6) keinen merklichen Einfluss, der von Salzsäure

erhöht etwas den Gehalt an Aminoazoverbindung, der von Essigsäure bedingt keine Aenderung in der Zusammensetzung des Rohproduktes. Es will mir aber auch hierbei erscheinen, als ob die Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung eine entscheidende Rolle spiele. Bei der Kuppelung festen Diazosalzes mit dem Amin wird der an die Diazoverbindung gebundene Säurerest durch das Pyridin alsbald vollständig paralysirt, eine hydrolytische Spaltung des Pyridinsalzes aber kann nicht eintreten eben in Folge Abwesenheit des Wassers. Bei der Fällung mit Eiswasser scheidet sich nun die Diazoaminoverbindung sofort als solche aus, durch den Uebergang in eine andere Phase wird der auf Bildung von Aminoazoverbindung hinzielende Einfluss der durch hydrolytische Spaltung des Pyridinsalzes entstehenden Wasserstoffionen hintangehalten. Dass aber die Ausbeute an Diazoaminoverbindung 100% nicht erreicht, erklärt sich einfach daraus, dass ein Theil des Diazosalzes sich in der Pyridinlösung unverändert hält und erst nach dem Zusatz von Eiswasser mit dem Amin in Reaction tritt. Für diesen Theil der Diazoverbindung sind aber bei der Kuppelung dieselben Bedingungen wie unter II, 2 gegeben.

Wird die Diazoverbindung erst in Wasser gelöst, so ist bei der Kuppelung die Möglichkeit der hydrolytischen Spaltung des entstehenden Pyridinsalzes gegeben, und die gebildeten Wasserstoffionen wirken entweder katalytisch beschleunigend auf die Umlagerung der Diazoaminoverbindung in das Aminoazoderivat[1]) oder veranlasst bei der Kuppelung neuer Moleküle direkt die Bildung der Aminoazo- statt der Diazoaminoverbindung.

Ein Zusatz von Neutralsalz hat keinen Einfluss auf den Gehalt des Reactionsproduktes an Diazoaminoverbindung, weil dadurch der Gehalt der Lösung an Wasserstoffionen nicht erheblich beeinflusst wird. Die schwache Essigsäure wird von dem überschüssigen Pyridin verhindert, einen merklichen Einfluss auszuüben. Dagegen bewirkt Zusatz von Salzsäure einen

---

[1]) Dass Säuren umlagernd auf Diazoaminoverbindungen einwirken können, ist schon von Friswell und Green (Ber. 19, 2034) beobachtet worden.

beträchtlichen Ausfall an Diazoaminokörper, weil durch den höheren Gehalt der Lösung an Pyridinsalz auch in erhöhtem Masse die Entstehung von Wasserstoffionen durch hydrolytische Spaltung desselben ermöglicht ist.

Setzt man Natriumbicarbonat zur Lösung des Diazoniumsalzes, so bildet sich das Natriumsalz seines Säurerestes. Die Lösung kann dann höchstens nur so viel Wasserstoffionen enthalten, als der Menge der gelösten HCO_3- und CO_3-Ionen entspricht, die erfahrungsgemäss sehr gering ist. Nach der vorstehend entwickelten Auffassung müsste sich also in diesem Falle eine Erhöhung des Gehaltes an Diazoaminoverbindung feststellen lassen. Dass dieselbe thatsächlich beobachtet wird, scheint mir eine gute Bestätigung meiner Theorie zu sein.

III. Anilin und o-Toluidin.

A) Diazobenzol und o-Toluidin.

Diazotirt man Anilin in kalter, wässrig-salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrits, setzt dann die berechnete Menge einer Lösung salzsauren o-Toluidins hinzu und fällt schliesslich durch überschüssiges Natriumacetat, so entsteht eine gelbe Emulsion, aus der sich auch beim Arbeiten unter starker Abkühlung nur ein braunes Oel abscheidet. Nach längerem Stehen filtrirt man dasselbe am besten durch ein feuchtes Filter ab, wobei nicht unbeträchtliche Gasentwicklung auftritt zum Zeichen, dass sich Diazoverbindungen zersetzen. Das Oel setzt auch nach langem Stehen nur wenig feste Substanz ab, und es ist daher am zweckmässigsten, dasselbe direct in nicht zuviel heissem Ligroïn zu lösen. Aus dieser Lösung setzen sich bald braunrothe Nadeln ab, die sich bei langsamem Eindunsten der Lösung noch etwas vermehren und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gelbrothe breite Nadeln bilden, die bei 118°—119° unzersetzt schmelzen. Dieselben sind eine Aminoazoverbindung; die Analyse ergiebt die Formel $C_{13}H_{13}N_3$. Man wird daher der Substanz die Konstitutionsformel

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(3)\,CH_3\\(4)\,NH_2\end{matrix},$$

3-Methyl-4-aminoazobenzol,
Benzol-azo-o-toluidin,

zuschreiben müssen.

Analysenergebnisse:

I. 0,2201 Grm. Subst. gaben 0,5980 Grm. CO_2 u. 0,1331 Grm. H_2O.
II. 0,1985 Grm. Subst. gaben 33,9 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9 %
Gefunden:			
I.	74,1	6,8	—
II.	—	—	19,9 %.

Die Verbindung wird nur in geringer Ausbeute erhalten, die Hauptquantität der angewandten Materialien ist in der Mutterlauge der ersten Krystallisation enthalten. Dieselbe hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dasselbe enthält zweifellos die Diazoaminoverbindung

$C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(2)CH_3$,
1-Methyldiazoaminobenzol,
Benzoldiazoamino-o-toluol,

denn beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es reichlich Stickstoff.

Auf Grund dieser Versuche darf es als erwiesen betrachtet werden, dass sich das o-Toluidin mit der Diazoverbindung im Wesentlichen zur Diazoaminoverbindung vereinigt hat; in Folge der unbesetzten p-Stellung in dem Amin ist aber auch eine Tendenz zur Bildung des Aminoazoderivates vorhanden. Letzteres ist im vorliegenden Falle das einzig fassbare Produkt. Der Reactionsverlauf ist im Wesentlichen der nämliche bei Verwendung von Natriumbicarbonat statt Natriumacetat; es wird neben vorwiegend Diazoaminoverbindung (ölig) das gleiche Aminoazoprodukt erhalten. In der filtrirten Reactionsflüssigkeit scheidet sich aber nach längerem Stehen eine braune, etwas schmierige Masse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Nadeln vom Schmelzp. 118° liefert. Dieselben repräsentiren gleichfalls das Benzol-azo-o-toluidin.

Stickstoffbestimmung:

0,1631 Grm. Substanz gaben 27,7 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:	Gefunden:
N	19,9	19,8 %.

In der alkoholischen Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch eine weitere, die aus verdünntem Alkohol in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 152° krystallisirt. Sie charakterisiren sich als Oxyazoverbindung und sind thatsächlich nichts weiter als Oxyazobenzol, $C_6H_5.N_2(1)C_6H_1(4)OH$.

Stickstoffbestimmung:

0,1241 Grm. Substanz gaben 16,5 Cm.³ N bei 16° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	15,4	15,5 %.

Die Bildung dieses Produktes ist so zu erklären, dass ein Theil des o-Toluidins sich nach Zusatz von Natriumbicarbonat in Folge Uebergangs in eine andre Phase der Kuppelung entzieht. Ein Theil des dadurch in der Reactionsflüssigkeit im Ueberschuss vorhandenen Diazobenzols erleidet im Laufe der Zeit den leichten Uebergang in Phenol, welches dann mit Diazobenzol zu Oxyazobenzol zusammentritt. Es ist einleuchtend, dass in ähnlichen Fällen die Bildung von Oxyazoverbindungen um so reichlicher erfolgen muss, je langsamer die Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Amin verläuft, denn dann wird eine um so grössere Quantität des letzteren nach der Ausscheidung durch das Bicarbonat Gelegenheit finden, sich der Kuppelung zu entziehen, mithin eine um so grössere Quantität Diazoverbindung in Lösung bleiben und allmählich Oxyazoverbindung bilden. Verwendet man aber in einem solchen Falle Natriumacetat, so wird durch die gebildete Essigsäure das Amin reichlicher in Lösung gehalten, in Folge dessen mehr Diazoamino-, weniger Oxyazoverbindung gebildet. Die Verwendung von Natriumbicarbonat zur Abstumpfung der Säure bei Kuppelungen zu Diazoamino- bezw. Aminoazoverbindungen ist darum nur dann vortheilhaft, wenn die Kuppelung an sich schon rasch verläuft. In diesem Falle aber pflegen dann die erhaltenen Produkte einen höheren Grad von Reinheit und Krystallisationsfähigkeit zu besitzen als bei Verwendung von Natriumacetat. Auf ein eclatantes Beispiel reichlicher Bildung von Oxyazo- und Oxydisazoverbindungen wird gelegentlich der Besprechung der Kuppelungen von o-Diazotoluol und p-Toluidin einzugehen sein.

Isolirt man zunächst das Benzoldiazoniumsalz und trägt es dann in die Lösung der berechneten Menge o-Toluidin in Pyridin ein, so erhält man beim Fällen mit Wasser lediglich ein Oel. In demselben ist die vorstehend beschriebene Aminoazoverbindung nicht nachweisbar, vielmehr dürfte nur die Diazoaminoverbindung vorliegen. Schliesslich scheiden sich aber doch einige gelbe Nädelchen aus, die, auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 93° unzersetzt schmolzen und als Diazoaminobenzol erkannt wurden. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,0771 Grm. Substanz gaben 14,3 Cm.³ N bei 12° und 740 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	21,3	21,5 %.

Da das Auftreten von Diazoaminobenzol nicht nur bei Anwendung von Benzoldiazoniumsulfat, sondern auch von peinlichst hergestelltem Nitrat beobachtet wurde, kann es nicht wohl auf einen etwaigen Gehalt dieser Salze an Anilinsalz zurückgeführt werden, vielmehr ist zu seiner Erklärung eine Wanderung der Diazogruppe vom Phenyl- zum Tolylrest anzunehmen. Auf weitere Beispiele solcher Wanderungen wird noch mehrfach zurückzukommen sein.

Die Anwendung von Pyridin bewirkt also auch im vorliegenden Falle ein Zurücktreten der Bildung des Aminoazoproduktes.

B) o-Diazotoluol und Anilin.

Bei der Kuppelung von Diazobenzol und o-Toluidin ist nur die Aminoazoverbindung krystallisirt zu erhalten. Bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und Anilin entsteht lediglich die Diazoaminoverbindung. Das auf verschiedenste Weise dargestellte Produkt bleibt aber auch beim Operiren unter starker Abkühlung stets ölig. Selbst in Kältemischung gebracht, wird es nur zähflüssig. Auch festes o-Diazotoluolnitrat liefert mit Anilin in Pyridinlösung lediglich ein Oel. Eine weitere Reinigung der zweifellos vorliegenden Diazoaminoverbindung

$C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(2)CH_3$,

Benzol-Diazoamino-o-toluol,

2-Methyldiazoaminobenzol,

ist darum nicht möglich. Auch von einer Analyse des Oeles ist abgesehen worden.

IV. p-Toluidin und p-Toluidin.

Bei der Kuppelung von p-Diazotoluol mit p-Toluidin wird in jedem Falle lediglich

p-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

erhalten. Diese Thatsache ist bereits P. Griess[1]) bekannt gewesen. Das isomere Aminoazotoluol bildet sich bei der Kuppelung niemals, es entsteht aber beim Behandeln des vorstehenden Diazoaminoproduktes mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat.[2]) Im Gegensatz hiermit befindet sich allerdings die im „Beilstein", Bd. IV, S. 1568 (3. Aufl., 1899) zu treffende Angabe, dass das p-Diazoaminotoluol nicht in das isomere Aminoazoprodukt verwandelbar sei. Diese Notiz scheint ihren Grund zu haben in einer irrthümlichen Auffassung zweier früheren Litteraturangaben. Hofmann und Geyger berichten in Gemeinschaft mit Martius[3]), dass sie beim Versuche der directen Darstellung der Aminoazoverbindung nicht zu dieser, sondern zur isomeren Diazoaminoverbindung gelangten. Das nämliche Resultat erzielte später Nietzki[4]); auch gelingt nach letzterem die Umlagerung nicht in alkoholischer Lösung.

V. p-Toluidin und m-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und p-Toluidin.

Diazotirt man m-Toluidin in der üblichen Weise in kalter salzsaurer Lösung und giebt salzsaures p-Toluidin in berechneter Menge hinzu, so entsteht beim Abstumpfen der Mineralsäure mittels Natriumacetats zunächst eine hellgelbe Emulsion, welche alsbald ein Rohprodukt fallen lässt, das dem bei der üblichen Darstellungsweise des Diazoaminobenzols er-

[1]) Ann. Chem. **121**, 277.

[2]) Nölting und Witt, Ber. **17**, 78; Zincke und Lawson, Ber. **19**, 1453.

[3]) Ber. **5**, 475. [4]) Das. **10**, 662.

haltenen ungemein ähnlich ist. Der Erfolg ist der gleiche, wenn statt des Natriumacetats Natriumbicarbonat Verwendung findet. Das Rohprodukt ist dann nur etwas heller in der Farbe, die Ausbeute ein wenig höher. Der erhaltene Stoff ist in jedem Falle ganz einheitlich, er ist leicht löslich in den organischen Solventien in der Hitze, weniger in der Kälte. Man reinigt ihn zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn, er bildet dann schöne, derbe, schwefelgelbe Nadeln, die bei 96°—97° unzersetzt schmelzen. Seine Constitution ist folgende:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

3,4'-Dimethyldiazoaminobenzol,

m,p-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2070 Grm. Subst. gaben 0,5671 Grm. CO_2 u. 0,1276 Grm. H_2O.

II. 0,2177 Grm. Subst. gaben 35,0 Cm.³ N bei 15° und 758 Mm. B.

III. 0,2198 Grm. Subst. gaben 23,6 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,7	6,9	—	—
II.	—	—	18,9	—
III.	—	—	—	12,6 %.

Zum Zwecke der Darstellung des Phenylisocyanatadditionsproduktes dieser Diazoaminoverbindung löst man sie in wenig absolutem Aether auf und giebt etwas weniger als die berechnete Menge an Carbanil zu. Nach einiger Zeit, besonders wenn etwas erwärmt oder geschüttelt wird, schliesslich aber auch freiwillig, entstehen kugelige Aggregate feiner weisser Nadeln, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit einen dicken Krystallbrei bildet. Nach dem Waschen mit Aether ist der Stoff rein und bildet weisse Nadeln, die bei 115° unter spontaner Zersetzung und Bildung braungefärbter Zersetzungsprodukte schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}ON_4$.

Stickstoffbestimmung:

0,2055 Grm. Substanz gaben 29,8 Cm.³ N bei 22° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

Der Diazoharnstoff ist trocken ziemlich beständig; auch beim Erwärmen, in indifferenten Solventien suspendirt, hält er sich unverändert. Zur Bestimmung seiner Constitution wurde er gespalten. Bei der Zersetzung in verdünnter Schwefelsäure ist nicht unbeträchtliche Cyanatspaltung zu bemerken, der Rückstand bildet ein braunschwarzes Oel, das beim Erkalten zu einer pechartigen schwarzen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol unter Zuhilfenahme von Salzsäure und Zinnchlorür einerseits, von Thierkohle andrerseits erhielt ich hieraus schliesslich ein in fast weissen Nadeln vom Schmelzp. 165° krystallisirendes Produkt, also

Phenyl-m-tolylharnstoff,

$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(3)CH_3$.

Besser gelingt die Spaltung durch Kochen des Diazoharnstoffes mit verdünntem Alkohol. Man erhält direct schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzp. 163°—164°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie rein weiss erhalten, der Schmelzpunkt steigt schliesslich auf 173°—174°, dem des reinen Phenyl-m-tolylharnstoffes. Phenyl-p-tolylharnstoff liess sich nicht nachweisen.

Stickstoffbestimmung:
0,2008 Grm. Substanz gaben 21,5 Cm.³ N bei 22° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,2 %.

Auf Grund dieses Befundes muss dem Diazoharnstoff folgende Constitution zugeschrieben werden:

$$CH_3(3')C_6H_4(1')N{-}N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad >CO$$
$$\qquad\quad C_6H_5.NH$$

p-Toluolazo-m-tolyl-phenylharnstoff.

Der Diazoaminoverbindung aber müsste daher nach Goldschmidt die Constitutionsformel

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(3')CH_3$$

ertheilt werden, falls man nicht eben symmetrische Formulirung bevorzugt.

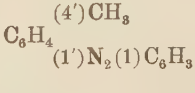
Die Aminoazoverbindung m-Toluol-azo-p-toluidin entsteht bei der Kuppelung von m-Diazotoluol und p-Toluidin niemals;

auch auf anderem Wege ist sie bisher noch nicht dargestellt worden.

B) p-Diazotoluol und m-Toluidin.

Diazotirt man p-Toluidin in salzsaurer Lösung in der üblichen Weise und kuppelt mit m-Toluidin, so entsteht auf Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat eine gelbe Emulsion, die sich bald zu gelben Flocken verdichtet. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Hierbei verfährt man zweckmässig derart, dass man dasselbe mit wenig Ligroïn auskocht, den Rückstand aber mit einer genügenden Menge Ligroïn in Lösung bringt. Letztere setzt beim Erkalten in reichlicher Quantität einen in gelbrothen bis gelbbraunen Nadeln vom Schmelzp. 127° krystallisirenden Stoff ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ist derselbe vollständig rein und von goldgelber Farbe; Schmelzp. 127°. Die erste Lösung scheidet beim Erkalten denselben Stoff ab; aus der Mutterlauge erhält man einen weiteren Theil desselben, schliesslich aber in sehr geringer Quantität einen leichter löslichen, in ganz hellgelben Nadeln krystallisirenden Stoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn schliesslich bei 94°—96° schmilzt.

Der Stoff vom Schmelzp. 127° ist eine Aminoazoverbindung, da er mit Salzsäure keinen Stickstoff entwickelt. Ihm muss die Constitution



2, 4′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
p-Toluolazo-m-toluidin,

zugeschrieben werden. Er ist bereits früher von Nietzki auf anderem Wege[1]), nämlich aus p-Diazoaminotoluol und salzsaurem m-Toluidin in alkoholischer Lösung erhalten worden.

Das Produkt vom Schmelzp. 94°—96° hingegen ist eine Diazoaminoverbindung. Es ist identisch mit dem aus m-Diazotoluol und p-Toluidin erhaltenen

m, p-Diazoaminotoluol.

[1]) Ber. **10**, 1156.

Eine Bestimmung des Diazostickstoffs gab folgendes Resultat:

0,0976 Grm. Substanz gaben 10,2 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden:
Diazostickstoff	12,5	12,3 %.

Die Bildung des Diazoaminoproduktes tritt bei der vorstehend beschriebenen Kuppelung sehr stark in den Hintergrund (weit mehr als bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin), sie ist auch dann noch sehr gering, wenn die auf üblichem Wege bereitete Diazolösung zur Pyridinlösung des m-Toluidins gegeben wird. Die Verhältnisse ändern sich aber wesentlich, wenn man festes p-Diazotoluolnitrat in die Pyridinlösung des m-Toluidins einträgt. Das beim Fällen mit Eiswasser erhaltene, zunächst schmierige Produkt wird nach längerem Stehen vollständig fest. Beim Umkrystallisiren aus nicht zu wenig heissem Ligroïn giebt es bei sehr langsamem Erkalten die braungelben Nadeln des p-Toluol-azo-m-toluidins vom Schmelzp. 127° neben den gelben der isomeren Diazoaminoverbindung, beide für sich zu getrennten, kugelförmigen Aggregaten angehäuft. Die Diazoaminoverbindung ist im Ueberschuss, derselbe ist aber nicht so beträchtlich wie bei der Kuppelung festen Diazobenzolnitrats mit m-Toluidin.

Im vorliegenden Falle zeigt es sich besonders deutlich, dass die Anwendung fester Diazoniumsalze und das Kuppeln in Pyridin nur einen Einfluss ausübt auf die quantitative Zusammensetzung des Reactionsproduktes, nicht aber einen qualitativen Unterschied bedingt.

Nimmt man zum Umkrystallisiren des in Pyridin hergestellten Reactionsproduktes eine zu geringe Quantität Ligroïn, so krystallisiren beide Produkte zusammen aus in ganz einheitlichen Mischkrystallen, die bei 91°—92° zu schmelzen pflegen und feine goldgelbe Nadeln bilden.

VI. o-Toluidin und p-Toluidin.

A) o-Diazotoluol und p-Toluidin.

Besonders merkwürdig liegen die Verhältnisse bei der Vereinigung von o-Diazotoluol und p-Toluidin. Diese Kuppelung

verläuft verhältnismässig langsam. Dieser Umstand sowie die Schwierigkeit, das Reactionsprodukt gut krystallisirt zu erhalten, mögen der Grund sein, warum diese Reaction bisher noch nicht erforscht worden ist. Bestimmend für den Verlauf der Reaction und den Charakter der erhaltenen Endprodukte ist wegen des langsamen Verlaufs der Kuppelung die Wahl des Mittels, das zur Abstumpfung der Mineralsäure verwendet wird.

Benutzt man das zu Folge seiner fast neutralen Reaction und geringen Löslichkeit in Wasser in vielen Fällen, wie gezeigt worden ist, so ausgezeichnet wirkende Natriumbicarbonat, so ist der Gang der Reaction ein ganz unerwarteter. Das Natriumbicarbonat setzt dann nämlich in der Reactionsflüssigkeit, die also im Wesentlichen o-Diazotoluolchlorid neben salzsaurem p-Toluidin enthält, letzteres in Freiheit. Da nun die Kuppelung desselben mit o-Diazotoluol — aus welchen Gründen, bleibe dahingestellt — recht langsam verläuft, scheidet sich ein beträchtlicher Theil des p-Toluidins zu Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser und noch geringeren in der vorliegenden Kochsalzlösung aus. Durch den Uebergang in eine andere Phase aber wird die an sich schon geringe Reactionsgeschwindigkeit der Kuppelung des o-Diazotoluols mit dem p-Toluidin in Folge des geringen Gehaltes der in Frage kommenden Phase derart herabgedrückt, dass sie vollkommen in den Hintergrund tritt, und Nebenreactionen vorherrschen. Diazotirt man also o-Toluidin in salzsaurer Lösung und setzt die einem Molekül entsprechende Menge einer Lösung von salzsaurem p-Toluidin hinzu, so scheidet sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat ein dickes, braunes Oel ab. Nach längerem Stehen zeigt sich auch bei hinreichender Kühlung eine beginnende Zersetzung der Diazoverbindungen durch Gasentwicklung an. Filtrirt man nach mehrstündigem Stehen das Oel durch ein feuchtes Filter ab, so tritt noch reichlichere Gasentwicklung auf. Das Oel besteht im Wesentlichen nachweislich aus p-Toluidin, daneben enthält es aber eine geringe Quantität einer Diazoaminoverbindung. Nach tagelangem Stehen beginnt es, Krystalle abzusetzen, die, auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt, schliesslich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 119°—120° bilden.

Sie repräsentiren die zu erwartende Diazoaminoverbindung, deren Beschreibung weiter unten erfolgen wird. Die von dem Oel abfiltrirte Reactionsflüssigkeit scheidet bei eintägigem Stehen in nicht unbeträchtlicher Quantität eine braune Substanz ab. Dieselbe ist zunächst recht unrein und wird zweckmässig zur Entfernung von anhaftenden schmierigen Verunreinigungen mehrmals aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält dann violette, schön ausgebildete Nadeln, die zwar vollkommen einheitlich aussehen, es aber nicht sind, denn nach jeder erneuten Krystallisation ergeben sich andere Analysenresultate, auch steigt der Schmelzpunkt. Um das Produkt rein zu erhalten, ist es erforderlich, dasselbe mehrmals aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt, der beim Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 124° stehen zu bleiben pflegt, steigt dann auf 149°. Die Substanz ist weder eine Diazoamino- noch eine Aminoazoverbindung, sondern eine Oxydisazoverbindung, wie Eigenschaften und Analysenresultate erweisen. Seine Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{21}H_{20}ON_4$.

Analysenergebnisse:

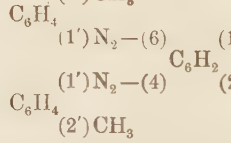
I. 0,2236 Grm. Subst. gaben 0,6006 Grm. CO_2 u. 0,1297 Grm. H_2O.
II. 0,2068 Grm. Subst. gaben 29,3 Cm.³ N bei 16° und 753 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{21}H_{20}ON_4$:	73,2	5,9	16,3 %
Gefunden:			
I.	73,3	6,5	—
II.	—	—	16,4 %.

Die Substanz ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus o-Diazotoluol und o-Kresol dargestellten

o-Kresol-o-Disazotoluol,

4, 6-Di-(2′-methylphenyl-azo-)-2-methyl-1-oxybenzol,



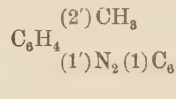
Dasselbe bildet violettbraune, weiche Nadeln, die unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und kalten Alkalien sind.

[1]) Ber. 23, 3260.

Selbst in heissen Alkalien sind sie wenig löslich, ein Umstand, der auf eine andre als die angegebene Constitution, vielleicht chinoïde, hinweisen dürfte. Der Stoff ist leicht löslich in alkoholischen Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in siedendem.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Produktes wird durch Wasser in geringer Menge ein schmutzig-gelber Niederschlag gefällt. Derselbe wird nach zweckmässiger Reinigung schliesslich aus siedendem Ligroïn in breiten gelben Nadeln erhalten, die bei 132° unzersetzt schmelzen. Das Produkt ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus o-Diazotoluol und o-Kresol erhaltenen

o-Toluol-azo-o-kresol,
4-Oxy-3, 2′-dimethylazobenzol,



Stickstoffbestimmung:
0,1712 Grm. Substanz gaben 18,2 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,3 %.

Die unerwartete Bildung des o-Toluol-azo-o-kresols und des o-Kresol-o-disazotoluols ist folgendermassen zu erklären. Durch den Zusatz von Natriumbicarbonat verarmt die Lösung dergestalt an p-Toluidin, dass nur ein geringer Theil des o-Diazotoluols mit ihm kuppeln kann. In der Lösung befindet sich wesentlich das letztere. Im Laufe der Zeit zersetzt sich nun ein Theil desselben unter der beobachteten Stickstoffentwicklung. Das dabei gebildete o-Kresol bildet mit o-Diazotoluol bei der Vereinigung im Verhältnis gleicher Moleküle o-Toluol-azo-o-kresol. Da aber die Diazoverbindung immer im Ueberschuss vorhanden ist — denn das Kresol bildet sich ja erst aus ihr — so entsteht vorwiegend eine Disazoverbindung, nämlich o-Kresol-o-disazotoluol, indem ein zweites Molekül o-Diazotoluol mit dem primär gebildeten o-Toluol-azo-o-kresol zusammentritt.

---

[1]) Ber. **23**, 3259.

Will man bei der Kuppelung von o-Diazotoluol mit p-Toluidin in wässriger Lösung wesentlich zur Diazoaminoverbindung gelangen, so ist die Anwendung von Natriumacetat statt Natriumbicarbonat vorzuziehen. Die bei der Umsetzung entstehende Essigsäure hält dann nämlich den grössten Theil, praktisch bald alles Amin in Lösung und ermöglicht so den Gang der Reaction in dem gewünschten Sinne, d. h. selbst bei der geringen Reactionsgeschwindigkeit der Kuppelung des o-Diazotoluols mit p-Toluidin ist reichlich Gelegenheit zur Bildung von Diazoaminoverbindung gegeben. Thatsächlich wird dieselbe dann auch reichlicher erhalten als beim Arbeiten mit Natriumbicarbonat. Die Ausbeute ist aber auch dann noch gering. Als Rohprodukt wird ein dickes, braungelbes Oel erhalten, aus dem sich erst nach langem Stehen Krystalle abzusetzen beginnen, die, auf dem Thonteller von anhaftender Schmiere befreit, sofort ziemlich rein sind. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bilden sie hellgelbe Nadeln, die bei 119°—120° unzersetzt schmelzen. Sie sind identisch mit der beim Arbeiten mit Natriumbicarbonat in geringer Menge erhaltenen Diazoaminoverbindung

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

2,4'-Dimethyldiazoaminobenzol,

o,p-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2048 Grm. Subst. gaben 0,5613 Grm. CO_2 u. 0,1283 Grm. H_2O.

II. 0,2225 Grm. Substanz gaben 36,1 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.

III. 0,1983 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,3 Cm.³ N bei 20° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff.
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,6	6,8	—	—
II.	—	—	18,7	—
III.	—	—	—	12,8 %.

Aus der von dem öligen Rohprodukt abfiltrirten Reactionsflüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen eine kleine Quantität einer braunen Substanz ab. Dieselbe lässt sich durch Krystallisation aus starkem Weingeist reinigen und bildet dann gelbrothe Blättchen vom Schmelzp. 163°. Ihre Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{14}H_{14}ON_2$.

Stickstoffbestimmung:

0,1812 Grm. Substanz gaben 19,9 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,8 %.

Zweifellos ist das Produkt ein Toluol-azo-kresol; es ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus p-Diazotoluol und o-Kresol dargestellten

p-Toluol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)OH\end{matrix},$$

4-Oxy-3, 4'-dimethylazobenzol.

Die Bildung dieser Verbindung ist insofern besonders interessant, als sie sich nur durch Annahme einer Wanderung der Diazogruppe erklären lässt. Die Bildung des erforderlichen o-Kresols aus dem o-Diazotoluol ist zwar leicht verständlich, aber für die Bildung des p-Diazotoluols ist nothwendig die Annahme zu machen, dass die Diazogruppe vom o-Tolyl- zum p-Tolylrest gewandert ist, da ja die berechnete Menge Nitrit zur Anwendung gelangte. Die Wanderung hat im vorliegenden Falle von der schwächeren zur stärkeren Base stattgefunden. Aehnliche Beobachtungen finden sich in der Litteratur bereits mehrfach verzeichnet. Schraube und Fritsch[2]) stellten fest, dass in neutraler und saurer Lösung eine Wanderung der Diazogruppe vom negativen zum positiven Rest, in alkalischer Lösung umgekehrt stattfindet. —

Das Kuppelungsprodukt von o-Diazotoluol und p-Toluidin wird gleichfalls in öligem Zustand erhalten, wenn festes o-Diazotoluolnitrat in eine gekühlte Pyridinlösung von p-Toluidin eingetragen und dann nach längerem Stehen mit Eiswasser gefällt wird.

Die Aminoazoverbindung o-Toluol-azo-p-toluidin tritt bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin niemals auf; auch auf anderem Wege ist sie bisher noch nicht dargestellt worden.

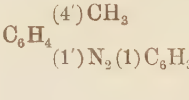
---

[1]) Ber. **23**, 3261. [2]) Das. **29**, 287.

B) p-Diazotoluol und o-Toluidin.

Auch bei der Kuppelung von p-Diazotoluol mit o-Toluidin ist die Wahl des zur Abstumpfung der Mineralsäure verwandten Mittels bestimmend für den Verlauf der Reaction.

Diazotirt man p-Toluidin in wässrig-salzsaurer Lösung und versetzt nach Zugabe einer Lösung der berechneten Menge salzsauren o-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat oder fügt man das Natriumacetat vorher zu beiden Lösungen, so tritt in jedem Falle alsbald eine gelbe Emulsion auf, aus der sich nach einigen Stunden ein sehr zähflüssiges Oel abgeschieden hat, das man dann am besten durch ein feuchtes Filter abfiltrirt. Nach längerem Stehen beginnt dasselbe theilweise zu erstarren. Beim Aufstreichen auf den Thonteller erhält man gelbe Nadeln, die am zweckmässigsten durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt werden. Hierbei scheidet sich das Produkt in zwei Stoffe, von denen der eine in Ligroïn weit schwerer löslich ist als der andere und aus viel heissem Ligroïn in orangegelben kleinen Nadeln oder derberen Kryställchen erhältlich ist, die bei 128° unzersetzt schmelzen. Dieselben repräsentiren die Aminoazoverbindung



3, 4′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
p-Toluol-azo-o-toluidin.

Analysenergebnisse:

I. 0,1993 Grm. Subst. gaben 0,5461 Grm. CO_2 u. 0,1196 Grm. H_2O.
II. 0,1580 Grm. Subst. gaben 25,6 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,7	6,7	—
II.	—	—	18,7 %.

Diese Verbindung ist bereits früher von Nietzki[1]) aus p-Diazoaminotoluol und salzsaurem o-Toluidin erhalten worden.

[1]) Ber. 10, 665.

Darnach ist sie von Michaëlis und Erdmann[1]) beschrieben worden.

Der in Ligroïn leichter lösliche Theil des Rohproduktes ist in weit reichlicherer Quantität vorhanden, seine Reindarstellung bietet aber wegen der grösseren Löslichkeit grössere Schwierigkeiten. Er krystallisirt schliesslich aus siedendem Ligroïn in Form strohgelber Nadeln vom Schmelzp. 119°—120°. Der Stoff ist eine Diazoaminoverbindung und vollkommen identisch mit dem aus o-Diazotoluol und p-Toluidin erhaltenen Produkte.

Das o-Toluidin zeigt hier ganz ebenso wie bei der Kuppelung mit Diazobenzol die ausgesprochene Tendenz, neben der Diazoaminoverbindung in nicht unerheblichem, wenn auch untergeordnetem Masse das isomere Aminoazoprodukt zu bilden. Diese Eigenheit kommt ihm vermöge des Umstandes zu, dass die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. Das o-Toluidin steht in dieser Beziehung in der Mitte zwischen dem p-Toluidin, das bei der Kuppelung in wässrig-essigsaurer oder neutraler Lösung lediglich Diazoaminoverbindung bildet, und dem m-Toluidin, dessen unter gleichen Bedingungen gewonnenen Kuppelungsprodukte einen höheren, gewöhnlich vorherrschenden Gehalt an Aminoazoprodukt zeigen.

Nach dem Abfiltriren des bei der Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin erhaltenen öligen Reactionsproduktes scheidet sich aus dem Filtrat bei längerem Stehen noch eine geringe Quantität eines anfangs etwas schmierigen Produktes aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn und dann mehrmals aus starkem Weingeist bildet es hellrothe Blättchen, die bei 163° unzersetzt schmelzen. Der Stoff ist löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren und charakterisirt sich so als Oxyazoverbindung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist derselbe analysenrein. Nach den Analysenergebnissen liegt ein Oxyazotoluol vor.

I. 0,1923 Grm. Subst. gaben 0,5239 Grm. CO_2 u. 0,1253 Grm. H_2O.
II. 0,2241 Grm. Subst. gaben 24,6 Cm.³ N bei 19° und 746 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{14}ON_2$:	74,3	6,2	12,4 %

[1]) Ber. 28, 2196.

Gefunden:			
I.	74,3	7,3	—
II.	—	—	12,5 %.

Nach allem ist das erhaltene Produkt identisch mit dem

4-Oxy-3, 4′-Dimethylazobenzol,
p-Toluol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')\,CH_3\\(1')\,N_2\,(1')\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)\,CH_3\\(4)\,OH\end{matrix}.$$

Auch bei der Einwirkung von o-Diazotoluol auf p-Toluidin wurde bei Verwendung von Natriumacetat diese Verbindung als Nebenprodukt aufgefunden. Da sie sich im vorliegenden Falle bei Verwendung der berechneten Menge Natriumnitrit gebildet hat, ja sogar entsteht, wenn dasselbe in etwas geringerer Quantität angewendet wird, kann ihre Entstehung nur durch eine Wanderung der Diazogruppe vom p-Tolyl- zum o-Tolylrest erklärt werden, also vom positiven zum negativeren oder weniger positiven Rest, eine Art der Wanderung, wie sie von Schraube und Fritsch[1]) nur in alkalischer Lösung beobachtet worden ist. Allerdings arbeiteten die genannten Forscher mit Verbindungen, die in ihrer Basicität weit grössere Verschiedenheiten aufweisen als o- und p-Toluidin. Andrerseits beobachteten gelegentlich schon Hantzsch und M. Perkin[2]), dass die Diazogruppe in saurer Lösung vom Phenyl- zum p-Bromphenylrest wandert, also vom positiveren zum negativeren Radical, aber nicht umgekehrt. In diesem Lichte verliert der obige Befund viel von seiner Eigenthümlichkeit. Die gleiche Wanderung der Diazogruppe wird übrigens auch beobachtet in einer Lösung, in der $NaHCO_3$ zur Abstumpfung der Mineralsäure Verwendung gefunden hat, wie nachstehend gezeigt werden wird.

Auch beim Arbeiten mit festem p-Diazotoluol und o-Toluidin in Pyridinlösung wird das Kuppelungsprodukt als dickflüssiges Oel erhalten.

Verwendet man bei der Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin Natriumbicarbonat statt Natriumacetat zur Ab-

[1]) Ber. **29**, 287. [2]) Das. **30**, 1412.

stumpfung der Mineralsäure, so erhält man andere Reactionsprodukte. Die Verhältnisse liegen dann ähnlich wie bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin, sind nur insofern etwas modificirt, als einerseits die Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin schneller zu verlaufen scheint als die von o-Diazotoluol und p-Toluidin, wenn auch immerhin noch langsam, andrerseits aber das o-Toluidin in Wasser löslicher ist als das p-Toluidin. Es ist aus diesen Gründen von vornherein zu erwarten, dass die Bildung der Nebenprodukte geringer sein wird als bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin. Dies ist auch in der That der Fall.

Vereinigt man die auf üblichem Wege dargestellte Lösung von p-Diazotoluolchlorid mit einer solchen von salzsaurem o-Toluidin, so geht auf Zusatz von Natriumcarbonat die klare Flüssigkeit in eine gelbe Emulsion über, aus der sich bald in reichlicher Quantität ein dickflüssiges, braungelbes Oel abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde dasselbe durch ein feuchtes Filter abfiltrirt, wobei sich schon beginnende Zersetzung von Diazoverbindungen durch reichliche Stickstoffentwicklung anzeigt. Das Oel enthält nachweislich viel o-Toluidin; nach mehrtägigem Stehen beginnt es, einzelne Krystalle abzuscheiden, die sich im Laufe der Zeit noch etwas vermehren. Aus Ligroïn krystallisiren dieselben in orangegelben Nadeln, die bei 127°—128° unzersetzt schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff und sind auch sonst identisch mit der bereits oben erwähnten Aminoazoverbindung,

p-Toluol-azo-o-toluidin,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix}.$$

In der Mutterlauge dieses Stoffes findet sich manchmal noch in sehr geringer Menge die isomere Diazoaminoverbindung

o,p-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3.$$

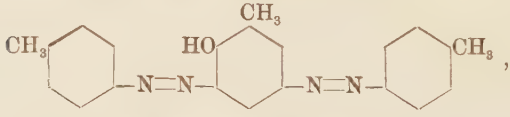
Dass sich hierbei fast ausschliesslich die Aminoazoverbindung bildet, darf nicht Wunder nehmen. Wenn auch wahrscheinlich in dem ursprünglich ausgeschiedenen Oel vorwiegend die

Diazoaminoverbindung vorhanden gewesen sein wird, so ist durch das überschüssig anwesende o-Toluidin bei dem langen Stehen die Umwandlung in die Aminoazoverbindung vollzogen worden. Dass dagegen in dem oben besprochenen Fall der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin trotz des in dem Oel anwesenden überschüssigen Amins lediglich die Diazoaminoverbindung erhalten wird, hat seinen Grund in der geringen Neigung des p-Toluidins, Aminoazoverbindungen zu bilden, infolge der substituirten p-Stellung zur Aminogruppe.

Aus dem Filtrat von dem öligen Kuppelungsprodukt des p-Diazotoluols mit o-Toluidin scheidet sich nach längerem Stehen ein rothbraun gefärbtes Produkt ab, das sich im Verlauf einiger Tage noch vermehrt, im Ganzen aber doch nicht die Menge der bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin unter gleichen Verhältnissen erhaltenen Nachfällung erreicht. Durch umschichtige Krystallisation aus starkem Alkohol und aus Ligroïn lässt sich hieraus ein bei 164° schmelzendes Kresoldisazotoluol $(CH_3.C_6H_4.N_2)_2.C_6H_2.(CH_3).OH$, isoliren, das mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus p-Diazotoluol und o-Kresol erhaltenen

o-Kresol-disazo-p-toluol,

2-Oxy-3,5-di-(4-methylphenylazo-)-1-methylbenzol,



(Schmelzp. 164,5°) identisch sein dürfte.

Für die Erklärung der Bildung dieses Produktes macht sich ebenfalls die Annahme primärer Wanderung der Diazogruppe vom p-Tolyl- zum o-Tolylrest (s. o.) nothwendig, denn nur auf diese Weise ist die Bildung des zur Entstehung der Disazoverbindung erforderlichen o-Kresols (unter intermediärer Bildung von o-Diazotoluol) verständlich.

In den Mutterlaugen dieses Stoffes findet sich noch eine Oxyazoverbindung, die aus Alkohol in Form rother Nadeln vom Schmelzp. 110°—112° krystallisirt. Dieselbe repräsentirt das schon länger bekannte

[1]) Ber. **23**, 3261.

p-Toluol-azo-p-kresol,
2-Oxy-5, 4′-Dimethylazobenzol,

$$C_6H_4\overset{(4')CH_3}{\underset{(1')N_2(1)C_6H_3}{}}\overset{(5)CH_3}{\underset{(2)OH}{}}.$$

Die Entstehung dieses Produktes ist leicht verständlich. Durch den Zusatz von Natriumbicarbonat verarmt ein Theil der Lösung dermassen an o-Toluidin, dass ein Theil des p-Diazotoluols kein Amin zur Kuppelung vorfindet. Es ist deshalb — insoweit keine Wanderung der Diazogruppe statthat — auf das durch Selbstzersetzung entstandene p-Kresol angewiesen. Dass sich trotz des beständig vorhandenen Ueberschusses an Diazoverbindung — das Kresol bildet sich erst aus ihr — keine Disazoverbindung bildet, hat seinen Grund in der Eigenthümlichkeit des p-Kresols, an dem ein zweimaliger Eintritt eines Diazorestes nicht möglich ist, wie Nölting und Kohn[1]) gefunden haben.

Zur näheren Charakterisirung der aus o-Diazotoluol und p-Toluidin oder p-Diazotoluol und o-Toluidin unter gewissen Bedingungen erhältlichen Diazoaminoverbindung habe ich noch ihr Phenylisocyanatadditionsprodukt dargestellt, sowie dessen Spaltung studirt.

Versetzt man eine ätherische Lösung des o, p-Diazoaminotoluols — gleichgiltig auf welchem Wege bereitet — mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenylisocyanat, so scheiden sich nach einiger Zeit kugelförmige Aggregate weisser Nadeln ab, die sich beim Stehen reichlich vermehren und schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gestehen lassen. Nach dem Waschen mit Aether erhält man das Additionsprodukt in rein weissen Nadeln, die bei 117°—118° unter Verpuffung und Braunfärbung schmelzen. Es ist gegen siedendes Benzol beständig, wird aber durch Alkohol, besonders in der Wärme leicht gespalten, ebenso durch Säuren.

Stickstoffbestimmung:

0,1434 Grm. Substanz gaben 20,2 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

[1]) Ber. 17, 351.

Kocht man die verdünnt alkoholische Lösung dieses Diazoharnstoffes bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, so scheiden sich beim Erkalten schwach bräunliche Nädelchen aus, die bei 211°—212° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln vom Schmelzp. 212°—213°. Eine Stickstoffbestimmung dieses Produktes gab folgendes Resultat:

0,1876 Grm. Subst. gaben 21,0 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,6 %.

Das Resultat ist dasselbe, wenn in die Suspension des Diazoharnstoffes in 10procent. Schwefelsäure Wasserdampf eingeblasen wird. Neben o-Kresol geht etwas Carbanil über, das sich bald in Carbanilid verwandelt; im Rückstand bleiben bräunliche Flocken feiner Nadeln, die direct bei 209°—210° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie weiss, der Schmelzpunkt steigt auf 212°, wo er dann constant bleibt.

In der Litteratur ist der Schmelzpunkt des Phenyl-p-tolylharnstoffs, $C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(4)CH_3$, zu 212° bis 213°[1]) angegeben. Ueber den Phenyl-o-tolylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(2)CH_3$, ist mir nur eine einzige Litteraturangabe[2]) bekannt, worin der Schmelzpunkt dieses Stoffes ebenfalls zu 212° angegeben ist. Die angebliche Uebereinstimmung der Schmelzpunkte dieser beiden Isomeren würde so auffallend sein, dass ich der Vermuthung nicht habe entrathen können, es liege ein Versehen bei der Drucklegung einer der Publicationen vor. Aus diesem Grunde habe ich beide Harnstoffe aus Phenylisocyanat und den Toluidinen in ätherischer Lösung hergestellt. Die erhaltenen Rohprodukte wurden mehrmals (bis zur Constanz des Schmelzpunktes) aus absolutem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt. Das Ergebnis war folgendes:

Phenyl-p-tolylharnstoff: 213°;
Phenyl-o-tolylharnstoff: 196°.

Demnach dürfte betreffs des angegebenen Schmelzpunktes des Phenyl-o-tolylharnstoffs ein Irrthum in der Litteratur vorliegen.

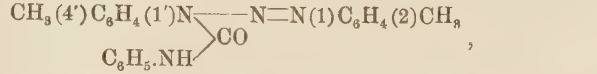
[1]) Chem. Soc. **67**, 562. [2]) Ber. **19**, 2410.

Hieraus ergiebt sich aber nun weiter, dass das Spaltungsprodukt des aus o, p-Diazoaminotoluol durch Phenylisocyanataddition erhaltenen Diazoharnstoffes nichts anderes sein kann als

Phenyl-p-tolylharnstoff,

$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(4)CH_3$.

Dem Diazoharnstoff kommt demnach folgende Constitution zu:



o-Toluol-azo-p-tolyl-phenylharnstoff.

Nach Goldschmidt's Auffassung müsste man daher dem o, p-Diazoaminotoluol folgende Formulirung zutheil werden lassen:

$CH_3(2)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(4')CH_3$,

wenn man nicht symmetrische Formulirung vorzuziehen geneigt sein sollte.

Der mitgetheilte Befund steht in gewissem Widerspruch zu den Ergebnissen der Forschungen von Goldschmidt und Molinari,[1]) Goldschmidt und Bardach,[2]) Meldola und Streitfield[3]), Heumann und Oeconomides[4]), Nölting und Binder.[5]) Diese Forscher fanden sämmtlich, dass sich das Phenylisocyanat immer an das mit dem negativeren Rest verknüpfte Stickstoffatom anlagert, so dass bei der Spaltung das Phenol des positiveren Amins entsteht. Anders hier. Das positivere Amin (p-Toluidin) bleibt im Harnstoff, o-Kresol bildet sich. Allerdings muss betont werden, dass die von den genannten Forschern aufgefundenen Regelmässigkeiten bei Diazoaminoverbindungen constatirt worden sind, deren Reste an der Diazoaminogruppe weit verschiedener waren. Es ist darum sehr wohl denkbar, dass diese Regeln ihre Giltigkeit verlieren können, wenn die beiden Amine einander sehr ähnlich sind wie eben 2 Toluidine. Im Einklang hiermit steht die oben constatirte Wanderung der Diazogruppe vom p-Toluidin zum o-Toluidin in schwach saurer Lösung.

[1]) Ber. **21**, 2537.
[2]) Das. **25**, 1347.
[3]) Ber. **19**, 3239.
[4]) Das. **20**, 904.
[5]) Ber. **20**, 3004.

VII. m-Toluidin und m-Toluidin.

Bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit m-Toluidin erhält man beim üblichen Verfahren in wässriger Lösung auf Zusatz von Natriumacetat, Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumhydrat schliesslich einen gelbrothen Niederschlag, den man am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Wenn in wenig verdünnter Lösung unter starker Abkühlung gearbeitet und zuletzt mit Natriumacetat versetzt wird, findet sich neben der sonst erhaltenen Aminoazobase auch, bisweilen vorherrschend deren Chlorhydrat, aus dem sich erstere aber leicht gewinnen lässt.

Bei der Krystallisation des Kuppelungsproduktes aus Ligroïn erhält man gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 80°. Dieselben sind identisch mit der zuerst von Nietzki[1]) durch Behandeln von m-Toluidin mit salpetriger Säure erhaltenen Aminoazobase

$$C_6H_4\begin{matrix}(3')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2,3′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
m-Toluol-azo-m-toluidin.

Im „Beilstein“ ist bei der Nomenklatur dieser Verbindung ein Versehen vorgekommen. Dieselbe ist dort (Bd. IV, S. 1377 — 3. Aufl., 1899) irrthümlicherweise als

m-Toluol-azo-3′-o-toluidin,
m-Toluolazo-4′-amino-3′-toluol,

$C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)CH_3 (N:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$

aufgeführt.

Die geringe Ausbeute an reinem Aminoazoprodukt legt den Gedanken nahe, dass in der Mutterlauge reichliche Quantitäten der voraussichtlich viel leichter löslichen Diazoaminoverbindung enthalten seien. Engt man aber die Lösung ein oder lässt sie freiwillig eindunsten, so erhält man regelmässig Schmieren, aus denen neben der Aminoazoverbindung keine anderen krystallisirten Produkte erhalten werden können. Hat

[1]) Ber. **10**, 1155.

man unter Verwendung von Natriumbicarbonat gearbeitet, so erstarrt der Rückstand der Mutterlauge schliesslich zu einem schmierigen, wenig über Handwärme schmelzenden Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure reichlich Stickstoff entwickelt. Dasselbe enthält also reichlich Diazoaminoverbindung; diese lässt sich aber daraus nicht rein gewinnen.

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welchem Masse sich hierbei die Diazoaminoverbindung überhaupt bildet, wurde ein unter den erforderlichen Cautelen hergestelltes Rohprodukt auf seinen Gehalt an Diazostickstoff untersucht. Sowohl die Diazolösung als auch die des Amins waren vor der Kuppelung mit überschüssigem Bicarbonat versetzt worden. Das anfangs halbflüssige Rohprodukt war nach 12 Stunden ziemlich fest geworden und wurde dann abfiltrirt. Zwecks Erzielung einer guten Durchschnittsprobe wurde es nach weiteren 24 Stunden, nach welcher Zeit es an Consistenz erheblich zugenommen hatte, sorgfältigst verrieben und schliesslich nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0,2865 Grm. Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,6 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{14}H_{15}N_3$:	12,5 %	—
Gefunden:	6,2 „	50 %.

Bei der Kuppelung hat sich also in diesem Falle zwar zur Hälfte Diazoaminoverbindung gebildet, allein ihre Reindarstellung ist wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit und ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht möglich. Auch wenn man die auf üblichem Wege bereitete Diazolösung des m-Toluidins mit m-Toluidin in Pyridin kuppelt, kann krystallisirt nur die Aminoazoverbindung isolirt werden.

Man gelangt jedoch zur Diazoaminoverbindung, wenn man ein festes Salz des m-Diazotoluols in die Pyridinlösung des m-Toluidins einträgt. Ich habe hierzu das m-Diazotoluolnitrat verwendet. Dasselbe ist bisher noch nicht beschrieben worden, nur das Sulfat ist bekannt.[1]) Das Nitrat wird leicht in einer der üblichen Gewinnung des Diazobenzolnitrates analogen Weise erhalten. Es bildet weisse Nadeln, die in trocknem Zustande

[1]) Remsen, Orndorff, Am. Chem. J. 9, 395.

an Explosionsfähigkeit dem Diazobenzolnitrat nicht nachstehen. Es entspricht folgender Formel:

$$CH_3(3)C_6H_1(1)N_2.NO_3.$$

Von einer Analyse des Salzes habe ich seiner explosiven Eigenschaften wegen abgesehen.

Trägt man das m-Diazotoluolnitrat in die gekühlte Pyridinlösung der berechneten Menge m-Toluidins ein und fällt nach einigem Stehen mit Eiswasser, so erhält man nichts als ein dickflüssiges Oel, das nach Entfernung der darüber stehenden Lösung allmählich zu erstarren beginnt. Nach der Befreiung von anhaftenden Schmieren durch Aufstreichen auf den Thonteller wird das Produkt einige Male aus möglichst wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisirt. In schlechter Ausbeute erhält man schliesslich feine, zu kugel- oder warzenförmigen Gebilden aggregirte Nadeln von gelber Farbe, die bei 50°—52° unzersetzt schmelzen, aber sehr leicht überschmolzen bleiben, in den organischen Solventien meist recht leicht löslich und durch geringe Beständigkeit ausgezeichnet sind. Nach der Analyse liegt die Diazoaminoverbindung, das

m-Diazoaminotoluol,

3, 3′-Dimethyldiazoaminobenzol,

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3,$$

vor, das bisher noch nicht beschrieben worden ist.

Analysenergebnisse:

I. 0,2013 Grm. Subst. gaben 33,0 Cm.³ N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

II. 0,1839 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 19,3 Cm.³ N bei 15,5° und 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	—	—	18,8	—
II.	—	—	—	12,0 %.

Die isomere Aminoazoverbindung scheint bei diesem Darstellungsverfahren nicht aufzutreten.

VIII. m-Toluidin und o-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und o-Toluidin.

Giebt man o-Toluidinchlorhydrat in berechneter Menge zu einer Lösung, in der m-Toluidin in der üblichen Weise diazotirt

worden ist, so bildet sich auf Zusatz von überschüssigem Natriumacetat eine gelbe Emulsion, aus der sich eine schmierige Masse abscheidet, die bald fest und sandig wird. Das Resultat ist das nämliche bei Verwendung anderer Abstumpfungsmittel für die Mineralsäure. Das Rohprodukt wird zu seiner Reinigung am besten mit ziemlich viel heissem Ligroïn in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich dann in geringer Quantität ein in gelbbraunen Blättchen oder braunen Nädelchen krystallisirender Stoff aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 124° unzersetzt schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man neben einer geringen weiteren Quantität dieses Produktes beim Eindunsten in reichlicher Menge rothgelbe bis rothe, schöne, derbe, rectanguläre Krystalle, welche weit leichter löslich sind und deren Reindarstellung darum auch grösseren Schwierigkeiten begegnet. Man krystallisirt dieselben am besten häufig aus wenig Ligroïn um und erhält dann schliesslich derbe, rein gelbe Krystalle, die bei 74° unzersetzt schmelzen. Rein sind sie recht beständig, unrein verschmieren sie am Licht sehr bald.

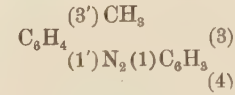
Das Produkt vom Schmelzp. 124° charakterisirt sich als Aminoazoverbindung, es entwickelt beim Kochen mit Salzsäure keinen Stickstoff. Seine Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{14}H_{15}N_3$.

Analysenergebnisse:

I. 0,1982 Grm. Subst. gaben 0,5404 Grm. CO_2 u. 0,1212 Grm. H_2O.
II. 0,1916 Grm. Subst. gaben 31,3 Cm.³ N bei 18,5° u. 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,4	6,8	—
II.	—	—	18,8 %.

Der Verbindung dürfte folgende Constitution zukommen:



m-Toluol-azo-o-toluidin,
3, 3′-Dimethyl-4-aminoazobenzol.

Dieselbe ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Das Hauptprodukt vom Schmelzp. 74° ist gleichfalls bisher noch nicht bekannt. Es ist eine Diazoaminoverbindung folgender Constitution:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3,$$

3, 2'-Dimethyldiazoaminobenzol,
m, o-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2415 Grm. Subst. gaben 0,6596 Grm. CO_2 u. 0,1424 Grm. H_2O.
II. 0,2178 Grm. Subst. gaben 35,5 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.
III. 0,2041 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,5 Cm.³ N bei 20° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,5	6,6	—	—
II.	—	—	18,8	—
III.	—	—	—	12,6 %.

Zur näheren Charakterisirung dieser Diazoaminoverbindung wurde ihr Phenylisocyanatadditionsprodukt dargestellt sowie dessen Spaltung studiert. Aus der ätherischen Lösung der Componenten scheidet sich dasselbe sehr bald in Form feiner weisser Kryställchen ab, die nach dem Waschen mit Aether analysenrein sind. Sie schmelzen unter Braunfärbung und Verpuffung bei 114°—116°, einmal beobachtete ich auch den Schmelzp. 118°—119°. Gegen siedendes Benzol sind sie ziemlich beständig, Alkohol, besonders verdünnter, oder Säuren spalten den Stoff beim Erhitzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1624 Grm. Substanz gaben 23,4 Cm.³ N bei 22° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,3 %.

Kocht man die alkoholische Lösung dieses Diazoharnstoffes genügend lange und lässt dann nach Zusatz von Wasser erkalten, so erhält man bräunliche Nadeln, die bei 164° schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich auf 168°. Demnach liegt lediglich

Phenyl-m-tolylharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(3)CH_3,$$

vor.

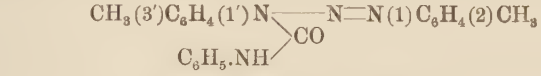
Stickstoffbestimmung:

0,2020 Grm. Subst. gaben 23,0 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,8 %.

Bei der Zersetzung des Diazoharnstoffes in verdünnter Schwefelsäure ist der Einblick insofern etwas getrübt, als nicht unbeträchtliche Abspaltung von Carbanil eintritt, dem Phenyl-m-tolylharnstoff ist infolgedessen stets etwas Carbanilid beigemengt, auch wenn Wasserdampf durch die Flüssigkeit getrieben wird.

Nach seinen Zersetzungsprodukten ist dem Diazoharnstoff folgende Constitution zuzuschreiben:



o-Toluolazo-m-tolyl-phenylharnstoff.

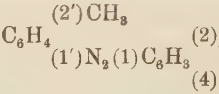
Nach Goldschmidt würde man daher dem o, m-Diazoaminotoluol folgende Formel erteilen müssen:

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(3')CH_3,$$

falls man nicht lieber symmetrischen Aufbau annehmen will.

B) o-Diazotoluol und m-Toluidin.

Diazotirt man o-Toluidin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung und kuppelt die entstandene Diazoverbindung mit m-Toluidin, so entsteht nach dem Abstumpfen der Mineralsäure allmählich ein orangefarbener Niederschlag, welcher in heissem Ligroïn leicht löslich ist und daraus in Form gelber Nadeln krystallisirt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 116°—117° unzersetzt schmelzen. Bei näherer Untersuchung erkennt man dieselben als Aminoazoverbindung, der man nach der Entstehung folgende Constitution zuschreiben muss:



2, 2′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
o-Toluol-azo-m-toluidin.

Analysenergebnisse:

I. 0,2166 Grm. Subst. gaben 0,5914 Grm. CO_2 u. 0,1349 Grm. H_2O.
II. 0,1995 Grm. Subst. gaben 31,3 Cm.³ N bei 13,5° u. 759 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,5	7,0	—
II.	—	—	18,6 %.

In der Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch ein andrer Stoff, der in schönen, rothgelben, derben Krystallen vom Schmelzp. 74° erhalten werden kann. Derselbe ist identisch mit dem oben beschriebenen o, m-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3.$$

Die Ausbeute an Diazoaminoverbindung wird bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und m-Toluidin ein wenig erhöht, wenn man sowohl die Diazolösung als die des Amins vor der Vereinigung mit überschüssigem Bicarbonat versetzt, sie steigt nicht unbeträchtlich, wenn Sodalösung ebenso angewendet wird. Auch dadurch wird sie erhöht, dass die Diazolösung an sich oder vorher mit $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 versetzt, zur Lösung des m-Toluidins in Pyridin gegeben wird. Trägt man aber festes o-Diazotoluolnitrat in die gekühlte Pyridinlösung von m-Toluidin ein und fällt nach einigem Stehen in der Kälte mit Eiswasser, so entsteht zunächst eine etwas schmierige Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wird zunächst die Diazoaminoverbindung vom Schmelzp. 74° erhalten. Die Mutterlauge liefert neben weiteren Quantitäten derselben in einiger Menge das isomere o-Toluol-azo-m-toluidin,

$$C_6H_4\overset{(2')CH_3}{\underset{(1')N_2(1)C_6H_3}{}}\overset{(2)CH_3}{\underset{(4)NH_2}{}},$$

vom Schmelzp. 116°—117°.

Orientirende Versuche über den Einfluss von Wasser und anderen Zusätzen zur Diazoverbindung gaben mutatis mutandis die gleichen Resultate wie oben bei der Kuppelung von Diazobenzolnitrat mit m-Toluidin.

Bei den eben beschriebenen Versuchen zeigt sich besonders deutlich, dass der Einfluss des Pyridins zu Gunsten der Bildung der Diazoaminoverbindung nicht auf eine Wanderung der Diazogruppe infolge einer Einwirkung dieses Lösungsmittels gesucht werden darf, denn im vorliegenden Fall müsste sich dann eine andere, isomere Aminoazoverbindung gebildet haben.

IX. o-Toluidin und o-Toluidin.

Sowohl das

o-Diazoaminotoluol,

$CH_3(2)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3$,

als das isomere

Aminoazotoluol,

$CH_3(2')C_6H_4(1')N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix}$,

2′, 3-Dimethyl-4-aminoazobenzol,

o-Toluol-azo-o-toluidin,

ist bereits bekannt. Das erstere ist nach B. Fischer und Wimmer[1]) auf dem üblichem zuerst von B. Fischer[2]) angegebenen Wege nur beim Arbeiten unter starker Abkühlung in festem Zustande zu erhalten. Bei Wiederholung der Versuche habe ich mich mit der Constatirung der Thatsache begnügt, dass die isomere Aminoazoverbindung hierbei nicht aufzutreten pflegt.

Die entsprechende Aminoazoverbindung bildet nach Nietzki[3]) bei der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf o-Toluidin das einzige Reactionsprodukt. Nölting und Witt[4]) haben dem gegenüber betont, dass beim Arbeiten mit allerreinstem o-Toluidin auch unter diesen Bedingungen die Diazoamino-, sonst die Aminoazoverbindung erhalten werde.

Durch die Nietzki'sche Angabe veranlasst, mag die in V. v. Richter's „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ (9. Aufl. Bd. II, S. 113) zu treffende, irrthümliche Angabe entstanden sein, dass das o-Diazoaminotoluol nicht beständig sei, sondern sich sofort zum Aminoazoprodukt isomerisire. Die gleiche Angabe ist bezüglich des m-Diazoaminotoluols gemacht, welches aber auch darstellbar ist, wie ich oben gezeigt habe.

X. p-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Die Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol auf p-Toluidin ist bereits von Bamberger[5]) studirt worden. Er erhielt 2 Produkte, von denen das eine rothe, das andre gelbe Krystalle

[1]) Ber. **20**, 1581. [2]) Das. **17**, 641.
[3]) Ber. **10**, 662. [4]) Das. **17**, 78. [5]) Das. **28**, 839.

bildet, beide schmelzen je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 158,5° und 161,5°. Ihre Identität bewies er durch wechselseitige Ueberführung in einander.

Diese eigenthümlichen Verhältnisse habe ich erneut studirt. Ich bin zur Darstellung des Produktes derart verfahren, dass ich das p-Nitranilin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirte und nach Zugabe von salzsaurem p-Toluidin mit Natriumacetat fällte. Bisweilen habe ich auch zwecks Abkürzung des Diazotirungsprozesses mit überschüssigem Natriumnitrit gearbeitet, den Ueberschuss an salpetriger Säure aber durch Zugabe von Harnstoff oder noch besser — nach einem Vorschlage von R. von Walther[1]) — mittels Acetamid zerstört. Man erhält in jedem Falle ein gelb gefärbtes Rohprodukt, das vollkommen einheitlich zusammengesetzt ist. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, schwieriger in den kalten Mitteln, mässig löslich in Aether und heissem Ligroïn, weniger in kaltem, unlöslich in Wasser. Unterhalb seines Schmelzpunktes ist es recht beständig.

Das p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol zeigt die eigenthümliche Fähigkeit, in zwei äusserlich recht verschiedenen Modificationen auftreten zu können, die sich, wie schon Bamberger[2]) fand, wechselseitig ineinander überführen lassen. Die eine bildet feine goldgelbe Nadeln, die man am leichtesten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bekommt, die andere derbe, stark glänzende, rothe Krystalle, die in besonders schöner Ausbildung von granatähnlichem Aeusseren durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung des Stoffes erhältlich sind. Chemisch sind beide Modificationen identisch, insbesondere enthält keine von beiden Krystalllösungsmittel. Bestimmungen des Diazostickstoffs gaben folgende Werthe:

I. 0,2323 Grm. der rothen Krystalle gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,1 Cm.³ bei 18,5° und 752 Mm. B.

II. 0,2305 Grm. der gelben Krystalle gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,0 Cm.³ N bei 17° und 755 Mm. B.

	Diazostickstoff
Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3N_4$:	11,0 %
Gefunden:	
I.	10,9 %
II.	11,1 „ .

[1]) Privatmittheilung. [2]) A. a. O.

Der Unterschied beider Modificationen beruht nur auf verschiedener Oberflächenentwicklung.

Die wechselseitige Ueberführung lässt sich so leicht und rasch bewerkstelligen, dass sie zu einigen Vorlesungsversuchen Verwendung finden kann, welche einerseits zur Illustration des Ostwald'schen Gesetzes vom Erstauftreten des unbeständigeren Zustandes dienen, andererseits den freiwilligen Uebergang der Form eines Stoffes mit grösserer in eine solche mit kleinerer Oberfläche demonstriren sollen.

Die gelben Nadeln besitzen vermöge ihrer grösseren Oberfläche eine grössere Löslichkeit als die rothen Krystalle. In Berührung mit Lösungsmitteln muss daher eine Umwandlung jener in diese erfolgen, da ja eine mit beiden Modificationen in Berührung befindliche Lösung jederzeit in Bezug auf die gelbe Modification ungesättigt, in Bezug auf die rothe aber übersättigt sein wird. Die Umwandlung muss daher in diesem Falle bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Nadeln vor sich gehen.

Diese Erscheinung lässt sich schon bei Zimmertemperatur beobachten. Eine mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge eines Lösungsmittels, z. B. Alkohol, übergossene Menge der gelben Nadeln verwandelt sich im Laufe eines Tages vollständig in die rothe Modification. Je verdünnter der Alkohol ist, desto langsamer vollzieht sich die Umwandlung wegen der geringeren Concentration der Lösung.

Aehnlich sind die Verhältnisse bei Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Benzol, Ligroïn u. s. w. Trocken sind beide Modificationen nebeneinander beständig. Durch trocknes Erhitzen ist eine Umwandlung der einen Form in die andere natürlich nicht erreichbar.

Durch Erhöhung der Temperatur wird die Geschwindigkeit der Umwandlung naturgemäss bedeutend erhöht. In Berührung mit einer geringen Quantität Alkohol gehen die gelben Nadeln daher bei Siedehitze in äusserst kurzer Zeit in die rothen Krystalle über. Dieser leicht im Reagensglase auszuführende Versuch eignet sich besonders gut zur Demonstration.

Beim Auskrystallisiren der Verbindung aus Lösungen wird die Krystallisationsgeschwindigkeit für die Art des entstehenden Produktes ausschlaggebend sein. Zu Folge des Ostwald'schen

Gesetzes vom Erstauftreten des unbeständigeren Zustandes wird unter allen Umständen das primär gebildete Produkt die gelbe Modification sein. Ist aber unter den gerade obwaltenden Verhältnissen die Geschwindigkeit der Umwandlung der gelben Nadeln in die rothen Krystalle grösser als die Krystallisationsgeschwindigkeit, so können nur die rothen Krystalle in sichtbare Erscheinung treten. Dies ist der Fall bei höherer Temperatur. In der That entstehen beim Krystallisiren aus einer siedend gesättigten alkoholischen oder benzolischen Lösung zunächst nur rothe Krystalle.

Mit sinkender Temperatur vermindert sich die Geschwindigkeit der Umwandlung gegenüber der der Krystallisation. Infolgedessen treten bei weiterer Abkühlung einer heiss gesättigten Lösung die gelben Nadeln in immer reichlicherer Menge auf, um freilich in Berührung mit dem Lösungsmittel auch in der Kälte allmählich freiwillig in die rothen Krystalle überzugehen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann man ferner vermindern durch Verringerung der Concentration der Lösung. Dies ist erreichbar durch Verwendung verdünnten Alkohols. Beim Erkalten einer solchen Lösung erscheinen in der That die gelben Nadeln schon bei höherer Temperatur als in absolutem.

Erhöht man die Krystallisationsgeschwindigkeit, so müssen die gelben Nadeln in grösserer Menge auftreten. Dies kann man erreichen durch rasches Abkühlen der Lösung.

Beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, also bei sehr schneller Krystallisation, erhält man lediglich die gelben Nadeln in Form feiner Flocken. Selbst beim Fällen einer heissen alkoholischen Lösung mit heissem Wasser entsteht bei einer Temperatur, bei der aus absolutem Alkohol nur rothe Krystalle erhalten werden, die gelbe Modification ausschliesslich, weil in diesem Falle auch bei der höheren Temperatur die Geschwindigkeit der Krystallisation die Umwandlungsgeschwindigkeit noch bedeutend überragt.

Vermindert man die Krystallisationsgeschwindigkeit, so müssen die rothen Krystalle reichlicher gebildet werden. Bei sehr langsamem Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung entstehen dieselben ausschliesslich; ebenso werden bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung nur granat-

ähnliche rothe Krystalle erhalten. Beschleunigt man aber durch Abblasen die Verdunstung des Aethers und damit auch die Krystallbildung, so treten daneben auch gelbe Nadeln auf.

Besonders merkwürdig ist, dass die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Stoffes, welche eine rein gelbe Farbe besitzt, dieselbe beim Erwärmen in Orangeroth verwandelt, beim Erkalten aber wieder rein gelb wird.

Bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit p-Toluidin bildet sich keine Aminoazoverbindung.

Lässt man das Filtrat vom Kuppelungsprodukte des p-Nitrodiazobenzols mit p-Toluidin längere Zeit stehen, so scheidet sich in recht geringer Menge eine braune Substanz aus, die aus absolutem Alkohol in weichen braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 186° krystallisirt. Sein Verhalten und die Zusammensetzung steht im Einklang mit der Formel

$$C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(CH_3)OH.$$

Stickstoffbestimmung:

0,1430 Grm. Substanz gaben 19,6 Cm.³ N bei 11° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	16,4	16,4 %.

Nach den Ausgangsmaterialien kann nur die Bildung des p-Nitrobenzol-azo-p-kresols erwartet werden. Diese Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden, und ich habe sie daher zur Identifizirung mit dem hier erhaltenen Produkte direct aus den Componenten dargestellt. Eine auf dem üblichen Wege bereitete saure Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid scheidet beim Zugiessen zu p-Kresol in überschüssiger Sodalösung sofort die Oxyazoverbindung in braunrothen Massen vollständig aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol, worin der Stoff in der Kälte schwer, in der Hitze etwas reichlicher löslich ist, erhält man schöne weiche, braune Nadeln vom Schmelzp. 186,5°. Dieselben sind löslich in kaustischen Alkalien, unlöslich in kohlensauren. Dem

p-Nitrobenzol-azo-p-kresol

dürfte folgende Constitutionsformel entsprechen:

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')\,NO_2\\(1')\,N_2\,(1)\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(5)\,CH_3\\(2)\,OH\end{matrix},$$

4'-Nitro-5-methyl-2-oxyazobenzol,

wenn man dasselbe nicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Sodalösung als Chinonhydrazonderivat ansehen will, wie es bei o-Oxyazoverbindungen bereits mehrfach gethan worden ist.[1])

Mit dem vorstehend erhaltenen Nebenprodukt ist der Stoff in jeder Beziehung identisch.

Analysenergebnisse:

I. 0,2490 Grm. Subst. gaben 0,5553 Grm. CO_2 u. 0,1029 Grm. H_2O.

II. 0,1678 Grm. Subst. gaben 24,1 Cm.^{3} N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{11}O_3N_3$:	60,7	4,3	16,4 %
Gefunden:			
I.	60,8	4,6	—
II.	—	—	16,5 %.

Die Entstehung dieser Oxyazoverbindung kann nur mit Hilfe der Annahme einer primären Wanderung der Diazogruppe vom p-Nitrophenyl- zum p-Tolylrest erklärt werden, denn nur so ist die Bildung des zu ihrer Entstehung erforderlichen p-Kresols verständlich. Der gleiche Fall der Wanderung ist übrigens in saurer Lösung schon früher von Schraube und Fritsch[2]) beobachtet worden.

Das vorstehend beschriebene p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol ist, wie alle Diazoaminoverbindungen mit Nitrogruppen, durch grössere Beständigkeit in Lösung ausgezeichnet als ähnliche andere Produkte. Eine Erhöhung der Beständigkeit durch Eintritt negativer Gruppen ist an Diazoverbindungen schon früher beobachtet worden.[3]) Bei Diazoaminoverbindungen wirkt die Nitrogruppe im gleichen Sinne, die Carboxylgruppe dagegen kann die Beständigkeit bedeutend vermindern, wie ich früher gezeigt habe.[4])

2. m-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Die Einwirkung von m-Nitrodiazobenzol auf p-Toluidin ist bereits von Goldschmidt und Molinari[5]) studirt worden. Der erhaltenen Diazoaminoverbindung schreiben sie auf Grund

[1]) Zincke, Ber. **17**, 3026; H. Goldschmidt, Ber. **24**, 1324 und 2300; Mc. Pherson, Ber. **28**, 2414; Auwers, Ber. **29**, 2361.

[2]) Ber. **29**, 289.

[3]) Oddo, Ampola, Gazz. **26** [2], 545.

[4]) Journ. f. pr. Chem. [2] **63**, 270 u. 295—304.

[5]) Ber. **21**, 2573.

der Zersetzungsprodukte des Phenylisocyanatadditionsproduktes folgende Constitutionsformel zu:

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(3')NO_2.$$

Bei der Wiederholung der Versuche habe ich mich mit der Constatirung der Thatsache begnügt, dass lediglich die erwähnte Diazoaminoverbindung vom Schmelzp. 107° entsteht, dagegen keine Spur der isomeren Aminoazoverbindung. Auch andere Nebenprodukte treten nicht auf.

3. o-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Zum Zweck der Diazotirung löst man das o-Nitranilin am besten in starker Salzsäure auf, giebt die berechnete Menge Natriumnitrit zu und sättigt zweckmässig den grösseren Theil der Mineralsäure ab. Das auf Zusatz von salzsaurem p-Toluidin und Natriumacetat fallende Rohprodukt zeigt gelbe Farbe und krystallisirt aus Alkohol in Form goldgelber Nadeln vom Schmelzp. 112,5°. Dieselben bilden das erwartete

4'-Methyl-2-nitrodiazoaminobenzol,
o-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3\end{matrix}.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,2029 Grm. Subst. gaben 0,4490 Grm. CO_2 u. 0,0897 Grm. H_2O.
II. 0,1922 Grm. Subst. gaben 36,2 Cm.³ N bei 14° und 750 Mm. B.
III. 0,1651 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,3 Cm³. N bei 15° und 749 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,4	4,9	—	—
II.	—	—	22,0	—
III.	—	—	—	10,8 %.

Die Substanz ist recht beständig, erst bei längerem Kochen mit Salzsäure zerlegt sie sich.

Die isomere Aminoazoverbindung entsteht bei der angewandten Darstellungsweise niemals. Entsprechend der angewandten höheren Wasserstoffionenconcentration in der Lösung ist eine Wanderung der Diazogruppe derart beschränkt worden, dass das Auftreten anderer Nebenprodukte gleichfalls nicht beobachtet wurde.

XI. m-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man p-Nitranilin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung mittelst der berechneten Menge Natriumnitrit, und versetzt nach Zugabe von salzsaurem m-Toluidin mit überschüssigem Natriumacetat, so tritt sofort eine Ausscheidung von rothen Flocken ein und alsbald gesteht die Reactionsflüssigkeit zu einem dicken Brei. Nach dem Trocknen wird derselbe am besten aus Benzol oder absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann einen dicken Brei von feinen Blättchen, die im alkoholfeuchten Zustand tiefroth, im trocknen braunroth aussehen und bei 125°—126° unzersetzt schmelzen. Dieselben zeigen die nach der Theorie berechnete Zusammensetzung: nur ist der Gehalt an Diazo-Stickstoff nicht constant, er beträgt bisweilen gerade $^1/_3$ der berechneten Quantität.

Analysenergebnisse:

I. 0,1792 Grm. Subst. gaben 0,3997 Grm. CO_2 u. 0,0805 Grm. H_2O.

II. 0,1997 Grm. Subst. gaben 39,0 Cm.³ N bei 23° und 754 Mm. B.

III. 0,1884 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 5,8 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

IV. 0,2297 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 7,2 Cm.³ N bei 22,5° und 754 Mm. B.

V. 0,2508 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 7,8 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

VI. 0,1541 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 3,4 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

VII. 0,1381 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 3,3 Cm.³ N bei 18° und 750 Mm. B.

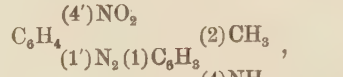
VIII. 0,2274 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 6,3 Cm.³ N bei 18° und 749 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazo-stickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0	—
Gefunden:					
I.	60,8	5,0	—	—	—
II.	—	—	22,0	—	—
III.	—	—	—	3,5	32 %
IV.	—	—	—	3,6	33 „
V.	—	—	—	3,5	32 „
VI.	—	—	—	2,5	23 „
VII.	—	—	—	2,7	25 „
VIII.	—	—	—	3,2	29 „.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Analysenresultate I bis III einem einmal aus Benzol und darauf dreimal aus Alkohol umkrystallisirten Produkte zugehören; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte dasselbe Produkt den Werth IV, nach abermaligem den Werth V. VI, VII und VIII entstammen drei verschiedenen Produkten erneuter Darstellung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Aus den angeführten Analysenresultaten ergiebt sich zweifellos, dass bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit m-Toluidin die Bildung der Aminoazoverbindung gegenüber der der Diazoaminoverbindung stark prävalirt. Beide krystallisiren jedoch aus Alkohol in ganz homogenen Mischkrystallen, deren Trennung durch Alkohol nicht zu erreichen ist. Die Bildung der Diazoaminoverbindung tritt noch mehr in den Hintergrund, wenn die Diazotirung in stark saurer Lösung vorgenommen wurde, entsprechend dem bereits oben bei Besprechung der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin erläuterten Einfluss der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung. Allerdings zeigt dann das Produkt geringere Krystallisationsfähigkeit.

Aus dem beschriebenen Gemisch lässt sich die Aminoazoverbindung noch am leichtesten gewinnen. Man kocht das Gemisch mit starker Salzsäure, wodurch die Diazoaminoverbindung zerstört wird. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak vorwiegend p-Nitranilin gefällt, während der Rückstand, wesentlich das Chlorhydrat der Aminoazobase, nach dem Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus starkem Alkohol die Aminoazoverbindung



p-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,
4′-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol,

in tiefrothen bis rothvioletten Nadeln vom Schmelzp. 152° bis 153° liefert.

Analysenergebnisse:

I. 0,2061 Grm. Subst. gaben 0,4578 Grm. CO_2 u. 0,0949 Grm. H_2O.
II. 0,1528 Grm. Subst. gaben 29,6 Cm.³ N bei 22° und 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,6	5,1	—
II.	—	—	22,0 %.

Mehr Schwierigkeiten verursacht die Reingewinnung der Diazoaminoverbindung. Kocht man das Gemisch mit Ligroïn aus, so geht zwar die Diazoaminoverbindung, weil leichter löslich, reichlicher in Lösung, aber das aus der siedenden Ligroïnlösung erhältliche Produkt stellt wiederum nur ein Gemisch der beiden Isomeren dar. Durch Eindampfen der Lösung und erneutes Auskochen des Rückstandes mit Ligroïn kann man zwar die Anreicherung an Diazoaminoverbindung bei genügend häufiger Wiederholung der Operationen noch weiter treiben, das Verfahren giebt aber wegen der Langsamkeit, mit der dieselbe sich vollzieht, kein befriedigendes Resultat. Ein viermal so behandeltes Produkt bestand aus gelbbraunen Kryställchen und zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1312 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 6,5 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	11,0 %	—
Gefunden:	5,7 „	53 %.

Beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung des Gemisches, die allerdings nur wenig enthält, pflegen die beiden Isomeren getrennt auszukrystallisiren, und zwar die Aminoazoverbindung in kleinen violettrothen, die Diazoaminoverbindung in gelben Nädelchen, die zu kleinen kugeligen Haufen aggregirt und zwischen die violettrothen Nadeln eingesprengt sind. Eine vollständige Trennung ist aber auch auf diesem Wege aus leicht begreiflichen Gründen bei einigermaassen grösseren Quantitäten nicht durchführbar.

Hingegen gelangt man a priori vorzugsweise zur Diazoaminoverbindung, wenn man festes p-Nitrodiazobenzolchlorid [bereitet nach Hantzsch und Borghaus[1])] auf die gekühlte Pyridinlösung von m-Toluidin einwirken lässt. Die Reaction ist ziemlich heftig. Beim Fällen mit Eiswasser erhält man

[1]) Ber. **30**, 90.

ein rothgefärbtes Rohprodukt, das am zweckmässigsten mit Ligroïn ausgekocht wird. Unter Zurücklassung des grösseren Theiles der Aminoazoverbindung in Form eines rothen Pulvers, geht wesentlich Diazoaminoverbindung in Lösung. Aus dieser erhält man gelbbraune Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn vollständig gereinigt werden. Man erhält so das

p-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix},$$

4-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

in Form braungelber Nadeln, die bei 138° schmelzen. Erhitzt man dieselben etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt Zersetzung ein.

Analysenergebnisse:

I. 0,1396 Grm. Subst. gaben 25,6 Cm.³ N bei 13° u. 764 Mm. B.

II. 0,1598 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,0 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

III. 0,1332 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 12,5 Cm.³ N bei 14° und 762 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	21,9	11,0 %
Gefunden:		
I.	22,0	—
II.	—	10,9 %
III.	—	11,1 „ .

2. m-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Giebt man eine auf dem üblichen Wege bereitete Lösung von m-Nitrodiazobenzolchlorid zu einer solchen von salzsaurem m-Toluidin, so fällt auf Zusatz von Natriumacetat ein rothgelber, flockiger Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol kleine, orangefarbene Nadeln liefert, die rein bei 172° schmelzen. Dieselben repräsentiren die Aminoazoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(3')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

m-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,

3′-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1893 Grm. Subst. gaben 0,4207 Grm. CO_2 u. 0,0845 Grm. H_2O.
II. 0,1634 Grm. Subst. gaben 30,5 Cm.³ N bei 17,5° u. 759 Mm. B.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_4$:	C	H	N
	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,6	5,0	—
II.	—	—	21,7 %.

Die isomere Diazoaminoverbindung scheint in geringer Quantität in den Mutterlaugen vorhanden zu sein; sie kann jedoch nicht krystallisirt daraus erhalten werden. Man kann sie aber gewinnen aus dem Produkt, das bei der Einwirkung von m-Nitrodiazobenzolchlorid in fester Form auf die Lösung von m-Toluidin in Pyridin erhalten wird. Extrahirt man das durch Fällen mit Wasser abgeschiedene Rohprodukt mit Aether, so hinterbleibt in geringer Quantität ein hochschmelzendes Produkt, das nicht weiter untersucht wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel oder ein halbflüssiges Produkt, das allmählich erstarrt. Kocht man dasselbe mit viel Ligroïn aus, so geht wesentlich die Diazoaminoverbindung in Lösung, um sich beim Erkalten in gelben Nädelchen abzuscheiden. Man krystallisirt diese am besten noch mehrmals aus Benzol um, worin sie leicht löslich sind, und erhält sie dann in warzenförmigen Aggregaten vom unscharfen Schmelzp. 89°—92°.

Diese bilden das

m-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol,
3-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)N_2H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix}.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,2037 Grm. Subst. gaben 37,0 Cm.³ N bei 13° u. 764 Mm. B.
II. 0,1448 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,5 Cm³. N bei 14° und 762 Mm. B.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_4$:	N	Diazostickstoff
	21,9	11,0 %
Gefunden:		
I.	21,8	—
II.	—	11,0 %.

3. o-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man o-Nitranilin in wässrig-salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrits und versetzt nach Zugabe der Lösung der berechneten Menge salzsauren m-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat, so erhält man zunächst eine gelbrothe, schmierige Masse, die bald fest und dunkler wird und am zweckmässigsten aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Die tiefrothe Lösung setzt beim Erkalten einen tiefrothen Krystallbrei ab. Die anfangs röthlichen Krystalle werden beim Liegen an der Luft dunkelgelb; zwischen ihnen finden sich einzelne derbere, dunkle Prismen, die Mutterlauge liefert beim Einengen ebenfalls vorwiegend dunkelrothe Nadeln. Beide Stoffe werden durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der erstere bildet dann gelbe Nadeln, die bei 113° bis 115° schmelzen, der andere, in geringerer Quantität auftretende liefert violettrothe Nadeln vom Schmelzp. 119°—121°.

Die gelben Nadeln vom Schmelzp. 113°—115° sind die Diazoaminoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix},$$

2-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

o-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1963 Grm. Subst. gaben 0,4380 Grm. CO_2 u. 0,0802 Grm. H_2O.
II. 0,1889 Grm. Subst. gaben 36,0 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.
III. 0,1849 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 17,4 Cm.³ N bei 20° und 764 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,9	4,6	—	—
II.	—	—	22,0	—
III.	—	—	—	10,9 %.

Der in geringerer Quantität auftretende Stoff vom Schmelzpunkt 119°—121° ist die isomere Aminoazoverbindung, der man nach ihrer Bildung die Constitutionsformel

$$C_6H_4\begin{matrix}(2')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

o-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,
2′-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol,

ertheilen muss.

Analysenergebnisse:

I. 0,2044 Grm. Subst. gaben 0,4549 Grm. CO_2 u. 0,0891 Grm. H_2O.
II. 0,2063 Grm. Subst. gaben 38,9 Cm.³ N bei 18° und 759 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,7	4,9	—
II.	—	—	21,9 %.

Die bei der oben beschriebenen Darstellungsweise schon geringe Ausbeute an Aminoazoverbindung — die in o-Stellung zur Azogruppe befindliche Nitrogruppe dürfte daran schuld sein — wird noch beträchtlich herabgemindert, wenn man die Kuppelung durch Eintragen festen o-Nitrodiazobenzolchlorids in die Pyridinlösung von m-Toluidin bewirkt. Es entsteht dann fast ausschliesslich die Diazoaminoverbindung, doch ist die Aminoazoverbindung noch isolirbar.

XII. o-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Diazotirt man p-Nitranilin in der üblichen Weise mittels Natriumnitrits und versetzt nach Zugabe der berechneten Menge salzsauren o-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat, so erhält man ein scharlachrothes Rohprodukt. Dasselbe ist jedoch nicht einheitlich zusammengesetzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei eine geringe Quantität eines hochrothen, über 220° schmelzenden und nicht näher untersuchten Stoffes übrig bleibt, liefert es ein Gewirr feiner rother oder gelbbrauner Nadeln, das bei 137°—138° zu schmelzen pflegt. Dasselbe enthält vorwiegend Diazoaminoverbindung, weniger Aminoazoverbindung, wie eine Bestimmung des Diazostickstoffes zeigt.

0,2799 Grm. Subst. gaben 21,5 Cm.³ N bei 17° und 755 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	11,0	—
Gefunden:	8,9	81 %.

Eine weitere Trennung der Isomeren mittels Alkohols gelingt nicht. Man gelangt jedoch zum Ziele durch Auskochen des Gemisches mit viel Ligroïn, wobei wesentlich Diazoaminoverbindung in Lösung geht, dagegen mehr Aminoazoverbindung im Rückstand bleibt. Bei raschem Erkalten der Ligroïnlösung fällt die Diazoaminoverbindung in braungelben Kryställchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 135° unter Zersetzung schmelzen.

Derselben kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_4\begin{matrix}(4)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3\end{matrix},$$

p-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol,
4-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1523 Grm. Subst. gaben 0,3421 Grm. CO_2 u. 0,0680 Grm. H_2O.
II. 0,1039 Grm. Subst. gaben 19,7 Cm.³ N bei 15° und 756 Mm. B.
III. 0,1593 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,2 Cm.³ N bei 15° und 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	61,2	5,0	—	—
II.	—	—	22,2	—
III.	—	—	—	11,2 %.

Das p-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol ist insofern mit dem p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol in Parallele zu stellen, als es wie dieses in zwei Modificationen aufzutreten im Stande ist. Bei langsamem Erkalten der Ligroïnlösung bilden sich nämlich neben den gelben Krystallen einige rothe Nadeln. Dieselben vermehren sich auf Kosten der gelben immer mehr, schliesslich sind letztere vollständig verschwunden. Die rothe Modification bildet sich auch unter Vermittlung andrer Lösungsmittel freiwillig aus der gelben, sie ist die schwerer lösliche und beständigere. Die rothen Nadeln lassen sich aber durch rasches Abkühlen ihrer Auflösung in Ligroïn fast vollständig

in die gelben verwandeln, die dann unter der Lösung freiwillig wieder in die rothen übergehen. Trocken sind beide Modificationen nebeneinander beständig.

Die rothe Modification schmilzt nur wenige Grade höher als die gelbe, je nach der Art des Erhitzens zwischen 138° bis 141° unter Zersetzung. Dass auch sie Diazoaminoverbindung ist, zeigt die Bestimmung des Diazostickstoffs.

0,0612 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 5,7 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

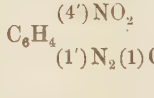
	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_4$:	Gefunden:
Diazostickstoff	11,0	10,9 %.

Der beim Auskochen des aus Alkohol umkrystallisirten Gemisches der Diazoamino- und der Aminoazoverbindung verbleibende Rückstand enthält noch viel von ersterer. Dass aber lediglich ein Gemisch der beiden Isomeren vorliegt, beweist die Analyse.

I. 0,1880 Grm. Subst. gaben 34,8 Cm.³ N bei 14,5° u. 757 Mm. B.
II. 0,1825 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 11,8 Cm.³ N bei 15° und 753 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	21,9	11,0	—
Gefunden:			
I.	21,8	—	—
II.	—	7,6	69 %.

Zur Gewinnung des Aminoazoproduktes verfährt man am besten derart, dass man das Gemisch mit starker Salzsäure verkocht, wobei die Diazoaminoverbindung zerstört wird. In der Lösung befindet sich dann vorwiegend salzsaures p-Nitranilin neben etwas salzsaurem o-Toluidin, den Rückstand bildet das Chlorhydrat der Aminoazobase. Durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak und Fällen mit Wasser kann man letztere daraus in freiem Zustande erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, derben, rothen Krystallen, die bei 195°—197° unzersetzt schmelzen. Ihrer Constitution dürfte folgende Formel entsprechen:



p-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
4′-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1676 Grm. Subst. gaben 0,3740 Grm. CO_2 u. 0,0781 Grm. H_2O.
II. 0,1803 Grm. Subst. gaben 33,0 Cm.³ N bei 11° und 760 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,9	5,2	—
II.	—	—	21,9 %.

Bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit o-Toluidin in der beschriebenen Weise entsteht bisweilen ein Nachfallprodukt, das aus starkem Weingeist in hochrothen Nädelchen vom Schmelzp. 202° krystallisirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{11}O_3N_3$.

Analysenergebnisse:

I. 0,2158 Grm. Subst. gaben 0,4810 Grm. CO_2 u. 0,0867 Grm. H_2O.
II. 0,1944 Grm. Subst. gaben 26,9 Cm.³ N bei 14,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{11}O_3N_3$:	60,7	4,3	16,4 %
Gefunden:			
I.	60,8	4,5	—
II.	—	—	16,2 %.

Darnach liegt ein Nitrobenzolazokresol vor. Das Produkt ist identisch mit dem aus p-Nitrodiazobenzol und o-Kresol erhältlichen, zuerst von Bamberger[1]) dargestellten

p-Nitrobenzol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)OH\end{matrix},$$

4'-Nitro-3-methyl-4-oxyazobenzol.

Zur Erklärung der Bildung dieses Stoffes macht sich wiederum die Annahme einer Wanderung der Diazogruppe nöthig und zwar vom p-Nitrophenyl- zum Tolylrest.

2. m-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Das Kuppelungsprodukt von m-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin fällt auf Zugabe überschüssigen Natriumacetats in Form einer orangegelben, harzigen Masse aus, die beim Stehen an der Luft bald steinhart wird. Das Rohprodukt enthält

[1]) Ber. 28, 846.

neben vorwiegend Diazoaminoverbindung nicht unbeträchtliche Quantitäten des Aminoazoproduktes. Von den verschiedenen Wegen, die ich zur Trennung der beiden Isomeren beschritten habe, hat sich schliesslich folgender noch als der beste bewiesen. Man löst das Rohprodukt in nicht zu wenig Benzol, worin es leicht löslich ist, in der Wärme auf und lässt nach Zugabe von etwas niedrig siedendem Petroläther, worin es schwer löslich ist, erkalten. Hierbei fällt fast nur Aminoazoverbindung (allerdings nicht die gesammte Quantität derselben) aus Nach dem Abfiltriren kocht man den Petroläther und den grössten Theil des Benzols weg und lässt dann ganz langsam, am besten auf dem Wasserbade, erkalten. Man erreicht so, dass Diazoamino- und Aminoazoverbindung nebeneinander auskrystallisiren, die Diazoaminoverbindung in Warzen, die aus gelben Nadeln zusammengesetzt sind, das Aminoazoprodukt in derben rothen Krystallen zwischen denselben, und deshalb durch Auslesen getrennt werden können. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen an der ausgelesenen Diazoaminoverbindung erhält man dieselbe schliesslich rein. Sie bildet dann gelbe, zu Kugeln aggregirte Nadeln, die bei 110° bis 111° unzersetzt schmelzen, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt aber tiefergehende Zersetzung erleiden. Aus viel siedendem Ligroïn erhält man den Stoff in Form eines gelben, aus kurzen Nädelchen bestehenden Pulvers vom gleichen Schmelzpunkt.

Der Verbindung muss folgende Formel beigelegt werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3\end{matrix},$$

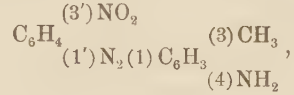
m-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol.
3-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2355 Grm. Subst. gaben 0,5270 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O.
II. 0,1393 Grm. Subst. gaben 26,7 Ccm. N bei 15,5° u. 740 Mm. B.
III. 0,2740 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 25,2 Cm.³ N bei 15,5° und 759 Mm. B.

Berechnet für		C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:		60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:	I.	61,0	4,9	—	—
	II.	—	—	21,9	—
	III.	—	—	—	10,8 %.

Leichter gelingt die Reindarstellung der isomeren Aminoazoverbindung, da sie von dem löslicheren Diazoaminoprodukt leicht befreit werden kann. Aus Benzol oder starkem Weingeist krystallisirt sie in Form schöner, stark glänzender Blättchen von rother Farbe, die bei 151°—152° unzersetzt schmelzen. Nach der Bildungsweise dürfte ihr folgende Constitutionsformel zukommen:



m-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
3′-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

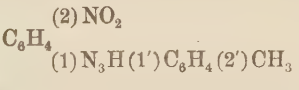
Analysenergebnisse:

I. 0,2179 Grm. Subst. gaben 0,4868 Grm. CO_2 u. 0,0965 Grm. H_2O.
II. 0,1501 Grm. Subst. gaben 28,7 Cm.³ N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,9	4,9	—
II.	—	—	21,9 %.

3. o-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Nach Vereinigung einer salzsauren Lösung von o-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer solchen von o-Toluidin entsteht auf Zusatz von Natriumacetat eine rothe Fällung, die am besten aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten bilden sich gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein sind und dann bei 134°—135° unzersetzt schmelzen. Dieselben sind die Diazoaminoverbindung



o-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol,
2-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1529 Grm. Subst. gaben 0,3399 Grm. CO_2 u. 0,0661 Grm. H_2O.
II. 0,1459 Grm. Subst. gaben 27,6 Cm.³ N bei 16° und 752 Mm. B.
III. 0,2622 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 25,4 Cm.³ N bei 16° und 751 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,6	4,8	—	—
II.	—	—	21,9	—
III.	—	—	—	11,2 %.

In der alkoholischen Mutterlauge dieses Stoffes ist noch ein anderes Produkt vorhanden. Auf Zusatz von wenig Wasser fallen zunächst schmierige Produkte aus, später werden in geringer Quantität rothe Nadeln erhalten, die zur weiteren Reinigung am besten mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt werden. Sie sind die der vorstehend beschriebenen Diazoaminoverbindung entsprechende Aminoazoverbindung, nach ihrer Entstehungsweise muss folgende Constitutionsformel angenommen werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}(2')\,NO_2\\(1')\,N_2\,(1)\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)\,CH_3\\(4)\,NH_2\end{matrix},$$

o-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
2′-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 99°.

Analysenergebnisse:

I. 0,1690 Grm. Subst. gaben 0,3786 Grm. CO_2 u. 0,0808 Grm. H_2O.
II. 0,1351 Grm. Subst. gaben 25,5 Cm.³ N bei 14° und 738 Mm. B

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	61,1	5,2	—
II.	—	—	21,7 %.

Die Bildung der Aminoazoverbindung tritt im vorliegenden Fall auffällig stark in den Hintergrund, während sonst das o-Toluidin immer neben vorwiegend Diazoaminoverbindung eine immerhin nicht unbeträchtliche Menge an Aminoazoderivat bei der Kuppelung mit einer Diazoverbindung zu bilden pflegt.

Allein in allen denjenigen Fällen, wo die Diazoverbindung in o-Stellung zur Diazogruppe einen Substituenten enthält, wird die Tendenz, die auf die Bildung von Aminoazoprodukt hinzielt, erheblich herabgemindert. Beim o-Toluidin ist in diesem Falle die Bildung von Aminoazoprodukt bisweilen überhaupt nicht mehr nachweisbar, wie ich dies für das Kuppelungs-

produkt von Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester und o-Toluidin früher[1]) gezeigt habe, oder sie ist doch sehr gering wie in vorstehendem Falle. — Auch bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit m-Toluidin macht sich der auf reichlichere Bildung von Diazoaminoprodukt hinzielende Einfluss eines Substituenten in o-Stellung bemerkbar, nur sind dann die Verhältnisse gegenüber denen bei Anwendung von o-Toluidin zu Gunsten der Aminoazoverbindung verschoben wegen der grösseren Neigung des m-Toluidins, Aminoazoverbindung statt Diazoaminoverbindung zu bilden.

Muthmasslich dürften sterische Verhältnisse hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen kann man sich wohl vorstellen, dass der Substituent in o-Stellung einer Vereinigung der Componenten zur Aminoazoverbindung grössere Schwierigkeiten entgegensetzen kann als der zur Diazoaminoverbindung, bei der nach räumlicher Auffassung die beiden aromatischen Kerne weniger nahe an einander zu stehen kommen werden.

Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit seien nachstehend kurz zusammengefasst:

Neben der erneuten Bestätigung der interessanten, schon P. Griess bekannten Thatsache, dass beim Kuppeln von

$$X.N_2Cl + Y.NH_2,$$

soweit sich hierbei Diazoaminoverbindung bildet, dasselbe Produkt entsteht wie aus

$$X.NH_2 + Y.N_2Cl,$$

ist als hauptsächlichstes Resultat der vorstehenden Arbeit die Feststellung der Thatsache zu betrachten, dass bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit einem Amin in wässrig-essigsaurer oder wässrig-neutraler Lösung nur dann lediglich die Diazoaminoverbindung entsteht, wenn das zu kuppelnde Amin Anilin oder ein solches ist, in dem die p-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, wie dies am p-Toluidin nachgewiesen worden ist. In allen anderen Fällen bildet sich gleichzeitig mehr oder weniger die isomere Aminoazoverbindung. In wässriger Lösung

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 63, 276 u. 309.

ist die Tendenz zur Bildung des Aminoazoproduktes beim o-Toluidin nur gering, aber doch genügend stark, dass dasselbe neben der Diazoaminoverbindung zu fassen ist. Das m-Toluidin hat unter diesen Umständen eine so ausgesprochene Neigung, die Aminoazoverbindung zu bilden, dass die Diazoaminoverbindung ihr gegenüber in der Regel in den Hintergrund tritt.

Substituenten im Kern der Diazoverbindung üben, wenn sie sich in o-Stellung zur Diazogruppe befinden, einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Gang der Reaction aus. In diesem Falle bildet sich die Diazoaminoverbindung in reichlicherem Masse. So entsteht bei der Kuppelung von Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester mit m-Toluidin zu $^2/_3$ die Diazoaminoverbindung, bei Anwendung von o-Nitrodiazobenzol in noch höherem Masse. o-Toluidin kuppelt mit einer solchen Diazoverbindung fast ausschliesslich zur Diazoaminoverbindung.

Wasserstoffionen in der Lösung bewirken bei Aminen, die Neigung zur Bildung von Aminoazoverbindung haben, ein stärkeres Auftreten der letzteren. Hieraus dürfte sich auch erklären, warum bei der Kuppelung eines festen Diazoniumsalzes mit einem Amin in Pyridinlösung eine höhere Ausbeute an Diazoaminoverbindung erhalten wird als beim Arbeiten in wässrig-essigsaurer oder wässrig-neutraler Lösung. Auf die Wanderung der Diazogruppe hat, besonders zur Erklärung der Bildung auftretender Nebenprodukte, mehrfach Rücksicht genommen werden müssen. Dabei hat sich im allgemeinen die von Schraube und Fritsch[1]) aufgefundene Regel bestätigt, dass in neutraler Lösung (in saurer ebenso, nur in geringerem Masse) eine Wanderung vom negativeren Rest zum positiveren stattfindet. Bei sehr ähnlichen Aminen, z. B. o-Toluidin und p-Toluidin, hat sich wohl auch die Möglichkeit entgegengesetzter Wanderung gezeigt, wie sie übrigens von Hantzsch[2]) schon anderweit beobachtet worden ist.

Zur näheren Charakterisirung von Diazoaminoverbindungen sind ihre Phenylisocyanatadditionsprodukte sowie deren Spaltungsprodukte studirt worden. Auch hier hat sich Uebereinstimmung mit den früher constatirten Regelmässigkeiten ergeben.

[1]) Ber. **29**, 287. [2]) Das. **30**, 141.

Bei einigen Diazoaminoverbindungen sind verschiedene Modificationen aufgefunden worden.

Zum Schluss sei eine systematische Zusammenstellung der behandelten Diazoamino- und Aminoazoverbindungen gegeben:

A) Diazoaminoverbindungen.

1. Benzoldiazoaminotoluole,

$C_6H_5.N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p	*m*	*o*
90°—91°	86°	flüssig

Ber. **7**, 1619.

2. Diazoaminotoluole,

$CH_3.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p p	*p m*	*p o*
115°—116°	96°—97°	119°—120°

Ann. Chem. **121**, 277.

m m	*m o*
50°—52°	74°

o o
51°

Ber. **20**, 1581.

3. Nitrobenzoldiazoaminotoluole,

$C_6H_4(NO_2)N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p p	*p m*	*p o*
158,5°—161,5°	138°	135° (139°)

Ber. **28**, 839.

m p	*m m*	*m o*
107°	89°—92°	110°—111°

Ber. **21**, 2573.

o p	*o m*	*o o*
112,5°	113°—115°	134°—135°

B) Aminoazoverbindungen.

1. Benzolazotoluidine,
$C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p	*m*	*o*
unbekannt	76°	118° — 119°

2. Aminoazotoluole,
$CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p p	*p m*	*p o*
118,5°	127°	128°
Ber. **17**, 78.	Ber. **10**, 1156.	Ber. **10**, 665; Ber. **28**, 2196.
m p	*m m*	*m o*
unbekannt	80°	124°
	Ber. **10**, 1155.	
o p	*o m*	*o o*
unbekannt	116° — 117°	100°
		Ber. **10**, 662.

3. Nitrobenzolazotoluidine,
$C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p p	*p m*	*p o*
unbekannt	152° — 153°	195° — 197°
m p	*m m*	*m o*
unbekannt	172°	151° — 152°
o p	*o m*	*o o*
unbekannt	119° — 121°	99°.

Die vorstehende Arbeit habe ich im organisch-chemischen Laboratorium der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Hofrath Prof. Dr. E. von Meyer und Herrn Prof. Dr. R. Freiherrn von Walther für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und manchen werthvollen Rath auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Dresden, am 17. Januar 1902.

Dr. Mehner.